



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PARMA
FACOLTÀ DI SCIENZE MATEMATICHE, FISICHE E NATURALI
CORSO DI LAUREA SPECIALISTICA IN FISICA DELLA MATERIA

Sviluppo di uno strumento per la rivelazione
tridimensionale delle inclusioni di tellurio in
cristalli di CZT e CdTe

Relatore:

Dott.sa Maura Pavesi

Correlatore:

Dott. Andrea Zappettini

Candidato:

Nicola Zambelli

Anno Accademico 2009/2010

Ai miei genitori

Ringraziamenti

Difficile ringraziare tutti coloro che hanno contribuito al raggiungimento di questo traguardo, ma ci proverò. Il primo grande grazie è senza dubbio riservato ai miei genitori, che hanno continuato a sostenermi sempre, in ogni situazione e che per molti anni hanno fatto del mio studio motivo di sacrifici. Grazie a Chiara, al suo infinito affetto e alla sua grande pazienza che purtroppo a volte, e me ne scuso, non ho saputo apprezzare. Grazie a Franco, mio fratello, alla sua generosità e disponibilità, al suo rispondermi sempre sì in ogni circostanza.

Grazie mille ai miei relatori, Dott.ssa Maura Pavesi e Dott. Andrea Zappettini, per avermi sempre ascoltato e per aver saputo coinvolgermi totalmente nelle loro attività di ricerca, trasmettendomi moltissima passione e insegnandomi davvero un sacco di cose.

Un grazie speciale ai miei amici Nelli di Arceto dall'alto potere risolutivo...

Un pensiero va a tutti i miei compagni di corso, a quelli che si sono persi per strada e a quelli che hanno smarrito me. Grazie ai sempre verdi compagni ed amici Davide, Bronz, Mirco, Elena, Freddy, Carmen, al sempre incasinato Paolo. Grazie alla grande famiglia adottiva dell'Imem, Villo, Laura, Davide, Giacomo, Zapp. Grazie anche a voi per avermi sopportato, e soprattutto per aver riso tantissimo insieme a me!

Concludo ringraziando tutti coloro che sento accanto a me nonostante io non abbia idea di dove si trovino

Indice

1	Introduzione	5
2	Concetti introduttivi	7
2.1	Materiali per detector di raggi-X e γ	7
2.2	Cenni ai metodi di crescita	9
2.2.1	Metodo Bridgman	10
2.2.2	Travelling Heater Method	14
2.3	Meccanismi di interazione radiazione semiconduttore	14
2.4	Dispositivi	17
2.5	Inclusioni e precipitati di tellurio	19
2.5.1	Effetto della presenza di inclusioni e precipitati di tellurio sulle prestazioni dei detector	22
2.5.2	Metodi di rilevazione di precipitati e inclusioni di Te in CdTe e CZT	27
3	Apparato sperimentale	32
3.1	Hardware	33
3.1.1	Risposta spettrale del sistema	33
3.1.2	Indice di rifrazione di CZT e CdTe	37
3.1.3	Profondità di campo	38
3.1.4	Ingrandimento ed escursione, volume del campione misu- rabile	40
3.1.5	Effetto della rifrazione	42
3.1.6	Automatizzazione della traslazione del porta campione . .	44

INDICE

3.2	Software	46
3.2.1	Descrizione della procedura di misurazione	46
3.2.2	Algoritmi di elaborazione delle immagini	49
4	Misure	50
4.1	CZT	50
4.2	CdTe	55
4.3	Correlazione tra posizione delle inclusioni e risposta del detector .	58
5	Considerazioni finali e sviluppi successivi	61
	Bibliografia	67

Capitolo 1

Introduzione

Nell'ultimo decennio si è osservato un notevole miglioramento nella capacità di eseguire spettroscopia a dispersione di energia, sia relativamente alla rilevazione di raggi X e γ che a quella delle particelle, cariche e non. Molteplici sono ormai gli ambiti in cui queste tecnologie trovano applicazione, dal campo medico-diagnostico all'astrofisica, passando dal monitoraggio dei processi industriali al settore della sicurezza aeroportuale e ambientale. Di fondamentale importanza in questo processo di "migrazione tecnologica" dai laboratori di ricerca ai più comuni sistemi commerciali è stata la capacità di rendere questi dispositivi spettroscopici operativi a temperatura ambiente. Tra i materiali a semiconduttore su cui si sta focalizzando la ricerca in ambito di spettroscopia X e γ grande interesse stanno suscitando il telluriuro di cadmio (CdTe) e la variante con aggiunta di zinco ($\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ o CZT). Quest'ultimo, in particolare, si propone con sempre più visibilità nel campo industriale proprio grazie alla possibilità di operare a temperatura ambiente senza la necessità di raffreddamento criogenico, consentendo dunque apparecchiature più compatte e trasportabili. La fabbricazione di detector basati su materiali semiconduttori come CZT presenta alcuni passaggi critici. L'obiettivo principale nella crescita di un materiale atto alla rilevazione è ottenere un monocristallo ad alta resistività, privo di difetti estesi e di inclusioni e precipitati che andrebbero ineluttabilmente a degradare la risposta del detector.

In questo lavoro di tesi viene proposto uno strumento sviluppato per la rivelazione delle inclusioni di tellurio in cristalli di CdTe e CZT. Attraverso tale apparecchiatura è possibile caratterizzare in modo dettagliato i già citati cristalli semiconduttori dal punto di vista della presenza di inclusioni, sia per poter valutare l'effettiva qualità del materiale cresciuto che per poter ricavare importanti indicazioni circa la natura dei meccanismi di formazione delle inclusioni stesse. Caratteristica saliente dello strumento è la possibilità di ottenere informazioni sull'intero volume del materiale ispezionato. L'utilizzo combinato della tradizionale microscopia infrarossa, delle tecnologie di micro-posizionamento e delle moderne tecniche di elaborazione delle immagini ha infatti reso possibile estrarre informazioni tridimensionali su tutto il volume di materiale esaminato.

Capitolo 2

Concetti introduttivi

2.1 Materiali per detector di raggi-X e γ

Storicamente i primi materiali semiconduttori impiegati come rilevatori di raggi-X e γ sono stati il silicio e il germanio. Il loro successo risiede ancor oggi nella capacità di poter ridurre a livelli sufficientemente bassi le impurità. Per quanto riguarda il germanio la più grande limitazione consta nella necessità di raffreddamento a 77 K per ridurre le correnti di perdita, che altrimenti si generano a causa del basso bandgap del semiconduttore (0.42 eV a RT). Tali difficoltà sono però pareggiate da un'ottima risoluzione energetica relativamente alla spettroscopia γ .

A causa del numero atomico ridotto il silicio manifesta una capacità di assorbire raggi γ di circa 50 volte minori del germanio; ma proprio per questo motivo esso trova ancora oggi largo impiego nei rilevatori di raggi-X a bassa energia soprattutto nelle situazioni in cui si debbano misurare contemporaneamente X e γ . Questi ultimi attraverserebbero infatti il silicio per poi essere potenzialmente rilevati successivamente da altri detectors. Proprietà favorevole del silicio è il suo maggior bandgap (1.12 eV a RT) rispetto al germanio, che consente minori correnti di perdita pur avendo energie di creazione di coppie elettrone-lacuna favorevoli. Se si riescono a ridurre gli eventi di intrappolamento, la risoluzione è migliore che nel germanio.

In generale si può dire che la grande popolarità dei rivelatori al Si o Ge è attribuibile alle loro eccellenti proprietà di trasporto di carica, ma la necessità del mantenimento continuo della bassa temperatura ha spinto la ricerca verso nuovi materiali. Tra questi citiamo HgI_2 che, grazie ai suoi 2.13 eV di bandgap, permette l'utilizzo a temperatura ambiente. Inoltre questo materiale suscita interesse per via del suo elevato peso atomico medio, caratteristica che gli consente di assorbire la radiazione in prossimità della superficie e quindi di ridurre notevolmente le problematiche legate alla scarsa mobilità dei portatori. Allo stato attuale, la degradazione delle superfici, una certa tendenza alla polarizzazione e una mobilità delle lacune comunque ancora bassa, ne limitano tuttavia l'applicabilità [1].

Un semiconduttore composito che al contrario è già ampiamente utilizzato è il CdTe. Esso ha un buon numero atomico medio e un bandgap di 1.52 eV che ne consente l'utilizzo a temperatura ambiente con ridotte correnti di perdita (anche se un raffreddamento a -40 °C porta ad un aumento di risoluzione). Proprio il maggiore Z consente una probabilità 4-5 volte maggiore di assorbimento fotoelettrico rispetto al germanio e 100 volte rispetto al silicio [1]. A fronte di queste ottime caratteristiche, presenta però la problematica della polarizzazione interna. Questo fenomeno è dovuto alla cattura di portatori da parte di centri di intrappolamento quali impurità, difetti di punto, deformazioni plastiche, che inducono così un campo interno al materiale, in opposizione a quello applicato. Questo campo elettrico non consente né un'accurata raccolta né un buon controllo del potenziale applicato, portando complessivamente ad un peggioramento significativo dell'intensità del segnale, del counting rate e, più in generale, della risoluzione. Il maggiore difetto dei rivelatori a CdTe si concretizza infine nella scarsa proprietà di trasporto delle lacune. Il basso prodotto $\mu_h \tau_h \approx 10^{-5} \div 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1}$ delle lacune, rispetto a quello degli elettroni $\mu_e \tau_e \approx 10^{-4} \div 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1}$, aumenta la probabilità di ricombinazione e di trapping delle lacune; conseguentemente, solo una frazione del segnale di carica generato all'interno del semiconduttore viene raccolto sugli elettrodi del rivelatore. Per ovviare a questo inconveniente è possibile studiare un'opportuna conformazione degli elettrodi la quale riduca

al minimo il percorso delle lacune. Va tuttavia ricordato che nel caso di fotoni altamente energetici, siccome la loro interazione avviene in profondità, tali conformazioni perdono molto in efficacia e dunque la ridotta mobilità delle lacune diventa un fattore altamente limitante delle capacità del detector stesso.

L'evoluzione del CdTe ha portato alla sintesi del *telluriuro di cadmio e zinco*, il quale si è presentato subito più performante per impieghi spettroscopici. Gli elementi che lo compongono hanno tutti un modesto numero atomico (Cd 48, Zn 30, Te 52) e nel range classico di composizione, $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$, $0.02 \leq x \leq 0.2$ [2], il bandgap varia tra 1.52 e 1.65 eV (1.57 eV per il 10% di Zn). Ciò garantisce basse correnti di perdita e dunque la capacità di poter operare a temperatura ambiente. La gap è inoltre sufficientemente ridotta da consentire un alto numero di coppie elettrone-lacuna generate durante il processo e quindi favorire buone statistiche. Fondamentale differenza con il CdTe è che esso non presenta frequenti fenomeni di polarizzazione consentendo la produzione di detector con minori problematiche e migliori efficienze globali [3]. Un'altra caratteristica che rende più performante il CZT rispetto al CdTe è la possibilità di ottenere facilmente resistività dell'ordine dei $10^{10} \Omega\text{cm}$. Tale resistività consente l'applicazione di forti potenziali e dunque incrementa le capacità dei rilevatori.

2.2 Cenni ai metodi di crescita

Diversi metodi sono attualmente impiegati con successo nella crescita di CdTe e CZT sia per applicazioni spettroscopiche che per la crescita di substrati. Nella crescita del CZT per i detector di raggi-X e γ operanti a temperatura ambiente sono tuttavia richieste stringenti condizioni sulle proprietà elettriche del materiale così come è necessario un perfetto ordine strutturale. Per applicazioni di questo tipo i metodi di crescita che hanno riscontrato i migliori risultati sono il Bridgman (con le rispettive varianti) e il THM (travelling heater method). Dal punto di vista industriale, ad esempio, la tecnica che ha ottenuto maggiori consensi è il metodo HPB (high pressure Bridgman). Nei seguenti paragrafi verranno riassunte le caratteristiche salienti delle sopra citate tecniche Bridgman e THM,

cercando di mettere in risalto rispettivi pregi e difetti soprattutto per quanto concerne la formazione di inclusioni e precipitati.

2.2.1 Metodo Bridgman

Le tecniche Bridgman sono metodi di crescita da fuso, dove la solidificazione avviene all'interfaccia solido-liquido per diffusione del calore latente. In generale la sintesi del composto può essere effettuata "in situ" o "ex situ"; è cioè possibile sia inserire i singoli elementi precursori nell'ampolla di crescita che immettere nell'ampolla il composto sintetizzato in precedenza.

Solitamente si utilizza un'ampolla sigillata contenente il composto già sintetizzato [5] che si sposta longitudinalmente in un forno in cui è impostato un apposito profilo di temperatura (figura 2.1). Per evitare instabilità interfacciale, il gradiente termico deve essere sufficientemente elevato in prossimità della temperatura di fusione. Alternativamente si può tenere ferma l'ampolla e spostare il forno. Esiste sia la configurazione verticale che quella orizzontale. All'interno dell'ampolla il materiale è contenuto in un crogiolo appositamente sagomato in

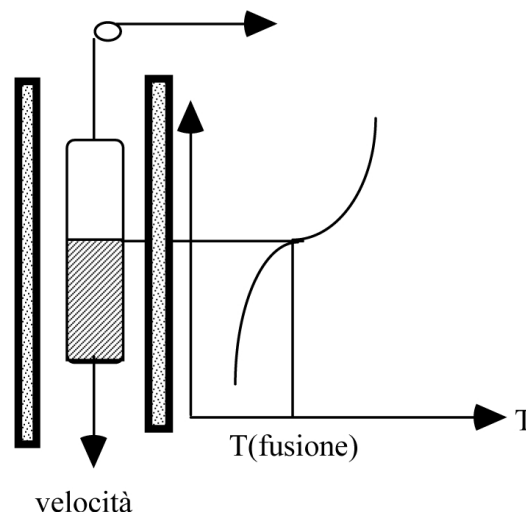


Figura 2.1: Metodo Bridgman verticale [4]

modo tale da favorire una sola nucleazione iniziale di fase solida e quindi la crescita di un monocristallo [6]. Una ulteriore variazione della tecnica Bridgman è rappresentata dal *Vertical Gradient Freeze*, in cui il profilo termico è modificato elettronicamente in modo che la transizione avvenga senza spostamenti meccanici del crogiolo e del forno [6].

High Pressure Bridgman

Il metodo HPB non utilizza un'ampolla sigillata, perciò per inibire la decomposizione dei componenti si applica una sovrappressione di un gas inerte, generalmente Argon, la cui pressione varia comunemente tra le 10 e le 150 atmosfere [7]. L'alta pressione di gas inerte non impedisce totalmente la fuoriuscita del materiale dall'ampolla, ma ne rallenta il processo diminuendo i coefficienti di diffusione dei vapori di Cd e Te. Alla temperatura di fusione l'evaporazione è fortemente incongruente, i vapori risultano essere costituiti per lo più da cadmio e nel cristallo si osserva quindi sovrabbondanza di tellurio.

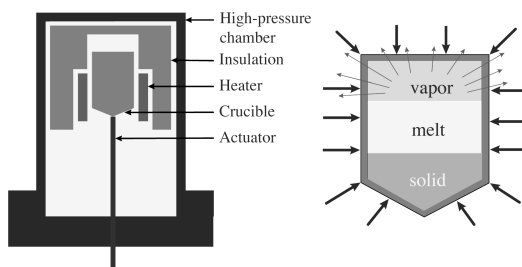


Figura 2.2: Metodo High Pressure Bridgman [8]

Le componenti fondamentali di un impianto *HPB* sono (figura 2.2) il contenitore in acciaio all'interno del quale viene applicata la pressione, gli elementi riscaldanti per il controllo del gradiente termico (tipicamente in grafite [4]), infine il crogiolo ed il meccanismo che ne consente lo spostamento. La scelta del crogiolo è un aspetto piuttosto delicato del processo, poiché esso può risultare causa di

contaminazione, come avviene ad esempio nel caso del quarzo che ad alta temperatura libera ossigeno [7]. Un ottimo materiale risulta essere il quarzo ricoperto da grafite o direttamente crogioli in grafite. Le dimensioni possono arrivare fino a otto pollici di diametro, ma spesso se ne utilizzano da uno o due pollici. Per quanto riguarda i singoli elementi (Cd, Zn e Te), essi vengono introdotti nell'ampolla di crescita già in proporzioni stechiometriche e con alti livelli di purezza per essere sintetizzati. Prima dell'inizio della crescita la carica viene riscaldata secondo una precisa rampa di temperatura fino a raggiungere i 1100 °C circa. Durante questo processo avviene la sintesi del composto. L'ampolla contenente il fuso viene poi sottoposta ad un opportuno gradiente di temperatura verticale. La cristallizzazione del materiale ha inizio sul fondo dell'ampolla e può essere favorito dall'aggiunta di un seme cristallino. La velocità di crescita varia tipica-

mente nell'intervallo $0.1 \div 1$ mm/h. Alla fine del processo il cristallo viene poi gradualmente riportato a pressione e temperatura ambiente con una velocità di pochi °C/h [2]. L'intero processo di crescita ha dunque una durata media di circa tre o quattro settimane. Con il metodo HPB non si ottiene praticamente mai un monocristallo e inoltre sono spesso presenti bordi di grano, inclusioni e precipitati di tellurio e crepe.

Low Pressure Bridgman

Nel *LPB* la crescita avviene all'interno di un'ampolla di quarzo in cui è stato fatto il vuoto e che successivamente viene sigillata. Anche in questo caso il forno può essere sia verticale che orizzontale, anche se la maggior parte dei crescitrici con *LPB* utilizzano l'assetto verticale [3]. In questo caso la velocità di crescita è di circa 1 mm/h [9]. La sintesi può avvenire a parte con la preparazione separata di CdTe e ZnTe, che verranno poi uniti nell'ampolla di crescita, oppure può essere condotta direttamente all'interno di quest'ultima per minimizzare le contaminazioni sui componenti. L'ampolla può anche essere rivestita da un sottile strato di grafite per limitare le contaminazioni, tuttavia la grafite non può essere sigillata e il rivestimento deve pertanto limitarsi alla parte inferiore dell'ampolla. La stechiometria è maggiormente garantita rispetto a HPB in quanto l'ampolla è sigillata. Tuttavia si riscontra sempre una deviazione stechiometrica nel cristallo, causata dallo scarso controllo della composizione della fase vapore che si forma nell'ampolla. Il CdTe, così come il CZT, non ha evaporazione congruente alla temperatura di fusione, quindi nei vapori si stabilisce un composto a stechiometria differente rispetto al fuso, i vapori sono ricchi di cadmio e conseguentemente nel cristallo si riscontra un eccesso di Te che aggregandosi da luogo ad inclusioni e precipitati. Ciò porta spesso ad optare per la versione *modified LPB* la quale presenta una riserva di cadmio ad un'estremità.

Modified LPB

Questa tecnica, come già anticipato, sfrutta una riserva di cadmio all'interno dell'ampolla la quale è appositamente sagomata (figura 2.3) in modo da mantenere

il Cd in una zona del profilo termico a temperatura inferiore rispetto a quella di crescita. Agendo sulla temperatura di questa riserva è possibile controllare la pressione parziale di cadmio nei vapori, il che rappresenta un grado di libertà aggiuntivo nel controllo della composizione dei singoli elementi nel composto in crescita. È questa possibilità di gestione della stechiometria del monocristallo che la distingue dalla tecnica classica.

L'estremità con il cadmio è tipicamente mantenuta ad una temperatura di 825 °C (in modo da mantenere la pressione di Cd in un intorno di 2 bar). Il tutto viene poi portato sopra il punto di fusione affinché si omogeneizzi e infine inizia la crescita. L'eccesso di Cd del sistema condensa separatamente e cristallizza nel punto più freddo dell'ampolla. Per ridurre gli stress e ottenere un cristallo di qualità superiore spesso lo si sottopone ad un trattamento di annealing a 600 °C che deve essere condotto in maniera appropriata al fine di non portare ad eccessi di tellurio a causa della perdita di cadmio. Si riesce così ad ot-

tenere $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ di qualità stechiometrica con composizione compresa tra gli $0.04 \leq x \leq 0.2$. La stechiometria del cristallo cresciuto non solo è più accurata ma anche più uniforme [10]. Con la LPB modificata si riscontra una densità di dislocazioni di un ordine di grandezza minore rispetto a quella tradizionale grazie proprio alle minori deviazioni stechiometriche durante la crescita che limitano anche le vacanze di Cd che potrebbero aggregarsi favorendo inclusioni e precipitati.

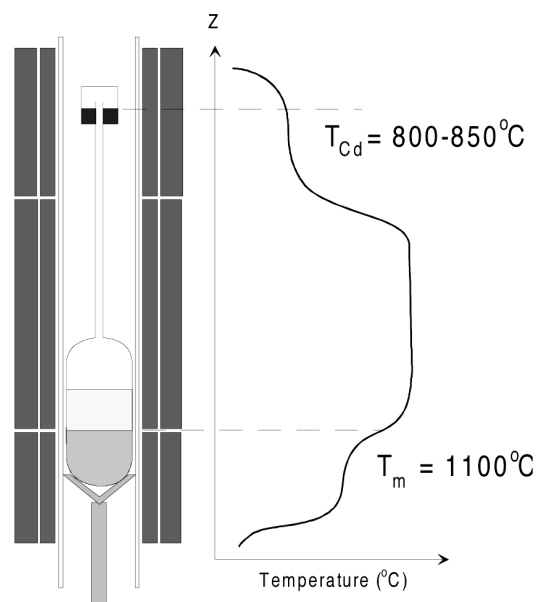


Figura 2.3: Metodo modified low pressure bridgman [8]

2.2.2 Travelling Heater Method

Le tecniche Bridgman sono crescite da fuso, le quali comportano inconvenienti intrinseci come le alte temperature (con relativo aumento di contaminazioni), il rischio di esplosione a causa dell'elevata pressione di Cd che si libera ed eventuali accumuli di Cd stesso. Per questo motivo la ricerca industriale si sta muovendo verso altri metodi quali il *travelling heater method*. Questa tecnica prevede che la carica dei componenti, già sintetizzati, venga posta all'interno di un'ampolla aperta nella quale viene aggiunto Te in eccesso. Essa viene poi posta all'interno di una fornace in cui si possa impostare e movimentare il gradiente termico. Una volta riscaldato, il tellurio in forte eccesso liquefa, portando in soluzione il CZT policristallino a temperature di circa 800 °C, minori cioè di quelle necessarie alla fusione. La movimentazione successiva di tale zona liquida (utilizzando il gradiente termico) comporta la dissoluzione della carica nella parte superiore e la deposizione del cristallo nella parte inferiore della zona [11]. È dunque un metodo di crescita da soluzione; il calore latente viene agevolmente smaltito ma si riscontrano problematiche nella diffusione dei vari elementi all'interno della soluzione per raggiungere l'interfaccia di crescita. La crescita THM è dunque lenta e le velocità di crescita si attestano a circa 1-2 mm/giorno. Inoltre la crescita da soluzione di Te facilita altamente la formazione di inclusioni e precipitati di tellurio nel cristallo.

2.3 Meccanismi di interazione radiazione semiconduttore

Radiazioni elettromagnetiche come raggi-X e γ possono interagire con un detector a stato solido attraverso quattro meccanismi principali [12]. Essi sono lo *scattering elastico*, l'*assorbimento fotoelettrico*, lo *scattering Compton* e la *produzione di coppie*. Tra questi l'assorbimento fotoelettrico è il processo ideale nell'ottica della progettazione di un detector. Il motivo risiede nel fatto che in questo fenomeno l'energia dei fotoni incidenti viene completamente trasferita al

detector. Nella fattispecie, l'energia di un fotone viene assorbita da uno degli elettroni orbitali degli atomi costituenti il detector, il quale cede successivamente l'energia cinetica acquisita interagendo con il reticolo del semiconduttore (interazioni Coulombiane) dando origine a molteplici coppie elettrone-lacuna. L'atomo investito, in seguito alla perdita di un elettrone, riarrangia la propria shell elettronica attraverso meccanismi competitivi che danno luogo all'emissione di elettroni Auger o all'emissione di raggi-X di fluorescenza. Tramite un opportuno circuito elettrico esterno le cariche complessivamente generate vengono rilevate sotto forma di impulsi di corrente dai quali è possibile ottenere un istogramma detto *spettro d'intensità d'impulso*. Il picco che si viene a formare, originato dall'interazione, è chiamato *fotopicco*. La posizione di ciascun fotopicco dello spettro fornisce il valore di energia del fotone incidente portando quindi alla formazione dello spettro in energia degli eventi rilevati.

Indipendentemente dal materiale utilizzato, la realizzazione di rivelatori spettroscopici ad alta risoluzione spettrale e ad alta efficienza di conteggio, richiede il controllo di alcune particolari proprietà nel materiale. Qui di seguito alcune di queste caratteristiche.

- Alto numero atomico (Z) per un'efficiente interazione con la radiazione. La sezione di cattura dell'assorbimento fotoelettrico è infatti proporzionale a Z^n , dove $4 < n < 5$.
- Bandgap sufficientemente elevata per garantire alta resistività ($> 10^9 \Omega cm$) e bassa corrente di buio. È necessario controllare queste ultime per garantire basso rumore nei dispositivi.
- Bandgap opportunamente bassa in modo tale da avere piccola energia di ionizzazione delle coppie elettrone-lacuna ($< 5eV$). Non esiste un valore minimo dell'energy gap in applicazioni di questo tipo. Generalmente valori maggiori di $1.5eV$ sono necessari per garantire il controllo delle correnti generate termicamente e quindi per limitare la perdita di risoluzione in energia causate dal rumore. Così facendo il numero di coppie elettrone-

lacuna create è ragionevolmente alto ed una buona statistica è garantita, il che si traduce in un maggior rapporto segnale-rumore.

- Elevato valore del prodotto $\mu\tau$. La lunghezza di diffusione dei portatori è data dal prodotto $\mu\tau E$ [13], dove μ è la mobilità dei portatori, τ il loro tempo di vita ed E il campo elettrico applicato. La raccolta di carica è determinata dalla frazione di elettroni e lacune fotogenerati che riescono ad attraversare lo spessore del rivelatore, nell'intervallo di tempo in cui viene raccolta la carica. Nel caso ideale, la lunghezza di diffusione dei portatori deve essere molto maggiore dello spessore del rivelatore, in modo da garantire la completa raccolta della carica. In molti materiali, tra cui il CZT, questa condizione è generalmente soddisfatta per gli elettroni, mentre è più difficile che questo avvenga per le lacune. Conseguentemente uno dei problemi correlati allo sviluppo dei dispositivi è un'incompleta raccolta di lacune, che si traduce in una minore raccolta di carica totale e un ridotto impulso di corrente. Lo spettro che ne scaturisce è quindi meno risolto, soprattutto per le basse correnti, dove il fotopicco risulta allargato.
- Il materiale deve essere altamente puro, omogeneo e, per quanto possibile, privo di difetti. Il dispositivo deve inoltre avere area e spessore sufficientemente grandi : idealmente 1 cm² di area e 2-10 mm di spessore. La richiesta di un ampio volume del rivelatore è associata ad una migliore efficienza e sensibilità; bisogna infatti assicurarsi che il maggior numero possibile di fotoni incidenti abbia la possibilità di essere raccolto dal dispositivo. In relazione a questo viene richiesto che il materiale del rivelatore abbia alta densità, ma nel caso dei rivelatori a stato solido questa richiesta è sempre soddisfatta, se confrontati ad esempio con i rivelatori a gas. L'omogeneità e la bassa concentrazione di difetti servono a garantire buone caratteristiche di trasporto di carica e basse correnti di perdita. In molti casi è richiesto che il detector sia costituito interamente da materiale monocristallino, al fine di evitare gli effetti negativi sul trasporto legati alla presenza di bordi di grano o altri difetti estesi.

- Elettrodi che limitino ostacoli alla raccolta di carica. I contatti devono garantire che il campo all'interno del dispositivo sia il più possibile uniforme, privo cioè di effetti di polarizzazione. Alcuni processi, come la formazione di zone svuotate di carica, rendono il campo elettrico temporalmente non uniforme rendendo quindi variabili le caratteristiche di funzionamento del dispositivo.
- Il materiale deve possedere resistività superficiali abbastanza alte da garantire una bassa conduzione di superficie. Esse devono inoltre mantenersi stabili nel tempo in modo che le correnti di perdita del dispositivo siano limitate in modo duraturo. È inoltre importante che le linee di campo non terminino sulla superficie non contattata del rivelatore, in modo da evitare la formazione di cariche libere superficiali.

La misura del prodotto $\mu\tau$ rimane comunque uno dei parametri più indicativi della qualità del materiale e dunque del detector stesso che verrà fabbricato. Tuttavia per la realizzazione di un buon detector non sono sufficienti le caratteristiche del materiale attivo; grande cura bisogna dedicare alla successiva lavorazione del materiale cresciuto. Taglio, lucidatura, preparazione dei contatti, geometria degli stessi ed elettronica globale sono altrettanto fondamentali.

2.4 Dispositivi

I detector a semiconduttore per raggi-X e γ operanti a temperatura ambiente possono essere utilizzati in diverse configurazioni a seconda dello specifico utilizzo. Le principali geometrie utilizzate sono schematicamente mostrate in figura 2.4. La (a) rappresenta un dispositivo planare semplice, in (b) è mostrata una geometria a griglia co-planare e nell'ultima è rappresentato un detector pixelato. Ciascuna di esse può essere utilizzata per applicazioni nelle quali particolari parametri devono essere ottimizzati, ad esempio le geometrie (a) e (b) sono solitamente impiegate per detector di grandi dimensioni a singolo elemento. Geometrie planari semplici sono facilmente implementabili in termini di elettronica associata, mentre la geometria a griglia fornisce una più elevata risoluzione spettrale

(specialmente nel caso di raggi γ energetici, cioè oltre i 200 keV). Per quanto concerne la geometria (c) essa è utilizzata in sistemi di imaging nei quali l'informazione oltre a essere spettroscopica è anche posizionale in quanto ciascun pixel fornisce il proprio segnale. Gli elettrodi metallici vengono applicati al cristallo semiconduttore attraverso opportuni processi litografici i quali consentono di ottenere la geometria richiesta. La scelta del tipo di metallo e il controllo del metodo di deposizione influiscono notevolmente sulla qualità complessiva del detector. In condizioni operative viene applicata una tensione molto elevata tra

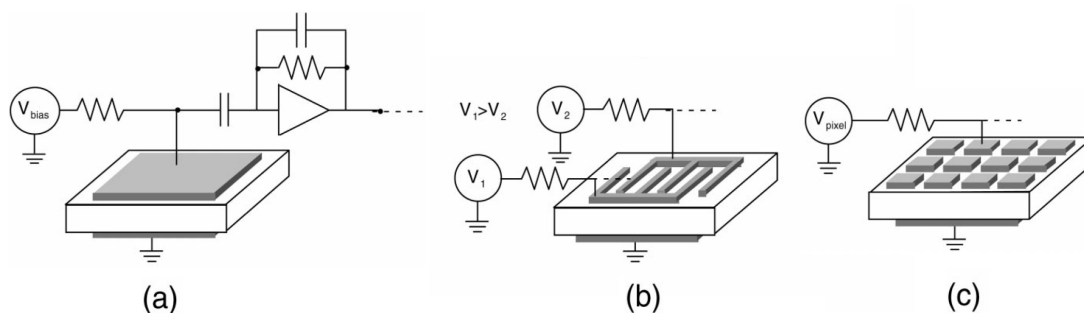


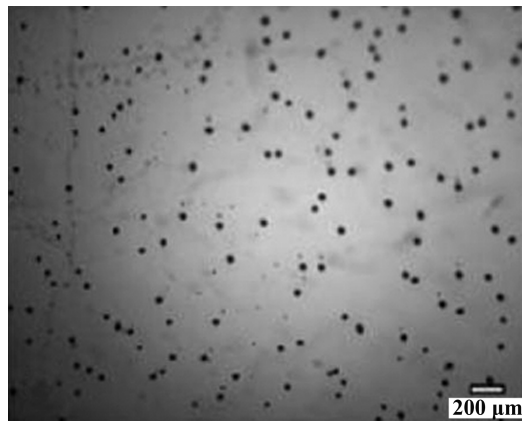
Figura 2.4: Principali geometrie utilizzate nei detector[2]

gli elettrodi del dispositivo in modo da generare un campo elettrico dell'ordine di 10^3 V/cm. I fotoni X o γ incidenti, interagendo con il semiconduttore, originano coppie elettrone-lacuna le quali inducono una corrente nel circuito esterno. Attraverso un circuito elettrico tale corrente viene integrata nel tempo fornendo un segnale proporzionale alla carica totale prodotta che a sua volta risulta proporzionale all'energia del fotone incidente come spiegato nel paragrafo precedente. La particolare geometria degli elettrodi e la tecnica di trattamento dell'impulso di corrente determinano la performance del dispositivo; pertanto un materiale che presenta una scarsa risposta spettrale in una data configurazione geometrica con un dato circuito esterno potrebbe rivelarsi un ottimo detector se utilizzato in una differente geometria o facendo uso di un'elettronica più sofisticata.

2.5 Inclusioni e precipitati di tellurio

Come abbiamo visto, indipendentemente dalle tecniche di crescita utilizzate, il cristallo ottenuto non è quasi mai completamente monocristallino e spesso si osserva la presenza di macrodifetti i quali consistono prevalentemente in *bordi di grano*, crepe (*cracks*) e *inclusioni e precipitati* di tellurio. La presenza di questi ultimi è strettamente correlata alla perdita di cadmio durante la fase di crescita o alla sovrabbondanza di tellurio nel fuso. Ovviamente si potrebbe fare un discorso complementare per la sovrabbondanza di Cd nel fuso; tuttavia le alte resistività del materiale vengono solitamente ottenute utilizzando allo stesso tempo una carica iniziale deviata tellurio e drogando il materiale semiconduttore con elementi del gruppo III o VII. In generale lo squilibrio stechiometrico causato dall'eccesso di tellurio dà origine a due processi ben distinti.

Essi portano rispettivamente alla formazione di *inclusioni* di tellurio, particelle del diametro $\geq 1 \mu\text{m}$ e alla *precipitazione* del tellurio in particelle di diametro compreso tra $0.01 \div 0.1 \mu\text{m}$. Si assume che l'insorgenza di inclusioni sia imputabile alle instabilità morfologiche presenti all'interfaccia di crescita solido-liquido. Durante la crescita goccioline di tellurio provenienti dal fuso di Cd-Te (ricco di Te) ven-



gono a formarsi all'interfaccia. Essa spostandosi tende a conglomerare nel cristallo queste micro gocce di Te che una volta raffreddate costituiscono le inclusioni [15]. A causa del meccanismo che le genera dunque la presenza di tali inclusioni è strettamente correlata con la velocità di crescita e con il gradiente di temperatura all'interfaccia solido-liquido. Valori tipici per i diametri delle inclusioni vanno da 1 a $5\mu\text{m}$, ma talvolta anche inclusioni di 50 o $100\mu\text{m}$ sono state osservate.

Figura 2.5: Microscopia IR, inclusioni omogenee in CZT[14]

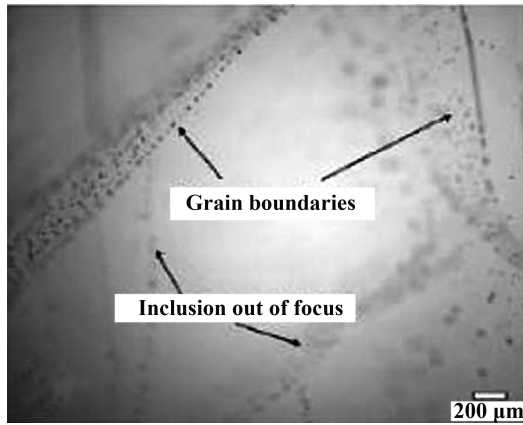


Figura 2.6: Microscopia IR, inclusioni lungo bordi di grano in CZT[14]

gine è stata ottenuta mediante microscopia infrarossa su di un campione di CZT cresciuto mediante metodo Bridgman verticale da una carica deviata in tellurio.

Il restante 5% delle inclusioni di Te possono essere invece localizzate in zone ben precise dello spazio quindi distribuite in modo altamente ordinato. Tali regioni in cui si concentrano queste inclusioni (che a volte possono raggiungere dimensioni relativamente elevate) si identificano spesso con bordi di grano e geminati [16]. In figura 2.6 è mostrata la presenza di inclusioni di tellurio lungo bordi di grano. Il cristallo è anche in questo caso CZT cresciuto

mediante Bridgman verticale da una carica deviata in tellurio. Un'ulteriore tipica forma di aggregazione di inclusioni è data dall'appariscente inclusione di tellurio a forma di stella. Come si può vedere dalla figura 2.7 il nucleo dell'inclusione è circondato da numerosi sub-spot che dal centro si dipartono fino a raggiungere una periferia del diametro compreso tra 80 e 150 μm. Questo tipo di inclusione

Attraverso uno studio sistematico effettuato su campioni di CdTe e CZT cresciuti mediante Bridgman e THM si è scoperto che il contributo dominante alla distribuzione delle inclusioni di Te ($\geq 95\%$) è dato dalle inclusioni del diametro compreso tra 1 e 4 μm con un massimo attorno ai 2.5 μm e che esse sono distribuite nello spazio in modo *omogeneo* [16]. Un esempio di distribuzione omogenea di precipitati è riportato in figura 2.5. L'immagine

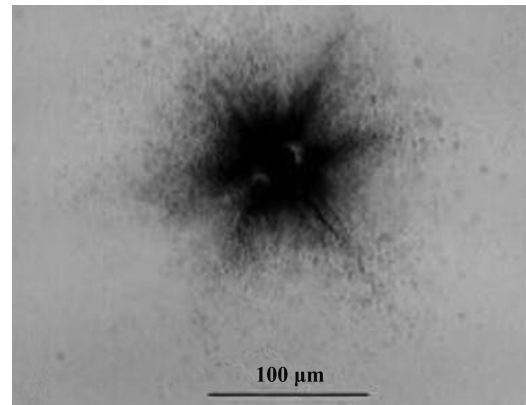


Figura 2.7: Microscopia IR, inclusioni star-like in CZT[14]

mostra un contorno riconoscibile pur non presentando un confine netto (come ad esempio un bordo di grano).

I *precipitati* sono invece fasi di tellurio elementare con struttura monoclinica che si formano in condizioni di bassa temperatura. L'origine dei precipitati di tellurio è la condensazione di difetti di punto intrinseci, principalmente vacanze di Cd e Te interstiziale. Ad alte temperature la solubilità del Te nella matrice è elevata; durante il raffreddamento invece essa diminuisce portando alla formazione dei precipitati dovuti al Te in eccesso. Distinguere inclusioni da precipitati sarebbe ovviamente di difficile interpretazione essendo entrambi lo stesso tipo di particella che si forma nella medesima matrice di CdTe o CZT.

È stato tuttavia dimostrato attraverso l'utilizzo della microscopia elettronica che le dimensioni dei precipitati si aggirano attorno ai $10 \div 30$ nm [15]. Per questo motivo le uniche particelle visibili in microscopia infrarossa sono necessariamente inclusioni. In figura 2.8 è riportato il confronto tra le dimensioni e le densità di inclusioni e precipitati di Te misurati in cristalli di CdTe cresciuti a partire da un fuso non stechiometrico ricco di Te. Come si evince chiaramente dal grafico entrambe le

particelle sono separate e risultano pertanto riconoscibili, sia per quanto riguarda il diametro che per la loro concentrazione. Ricordiamo dunque che inclusioni e precipitati vanno intesi come due differenti imperfezioni cristalline in quanto chiaramente distinguibili dal meccanismo di genesi che le origina.

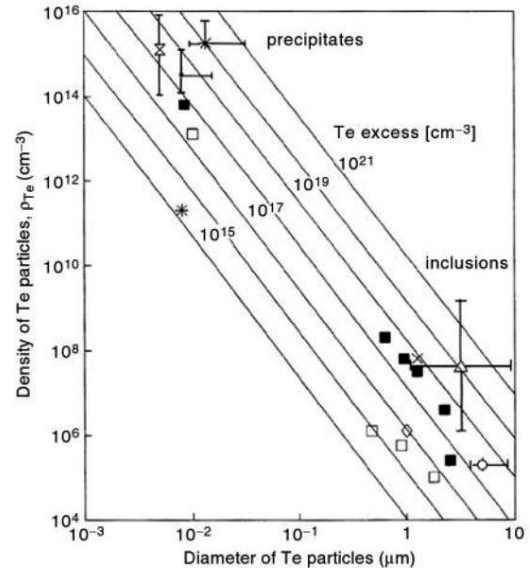


Figura 2.8: Confronto dimensioni/densità inclusioni e precipitati in cristalli di CdTe [15]

2.5.1 Effetto della presenza di inclusioni e precipitati di tellurio sulle prestazioni dei detector

In questo paragrafo ci occuperemo di descrivere gli effetti della presenza di inclusioni e precipitati di tellurio sul rendimento dei dispositivi basati su CdTe e CZT.

È ben noto che bordi grano, geminati o grandi inclusioni di tellurio peggiorino nettamente le prestazioni dei dispositivi. A titolo di esempio riportiamo un'analisi effettuata da Sthale et al. [17] eseguita su un campione di CZT utilizzato in detector astronomici di raggi-X e raggi γ di alta energia. In figura 2.9 (a) è riportata un'immagine formata dal collage di più istantanee ottenute mediante microscopia IR su un campione di CZT dalle dimensioni di $26.9 \times 26.9 \times 2 \text{ mm}^3$. Risultano evidenti i bordi di grano nel cristallo. In (b) è invece riportata la risposta spettrale del dispositivo realizzato con il medesimo campione di figura 2.9 (a). Tale mappa rappresenta il numero di conteggi (in chiaro alti conteggi, in scuro bassi conteggi) rilevati dal dispositivo per ciascuna area investigata. La dimensione dello step è di $500 \times 500 \mu\text{m}^2$. La sorgente utilizzata è un tubo catodico la cui riga di emissione K- α è di 59 keV e il cui rates di fotoni è di circa 300 al secondo. Dal confronto tra le due immagini risulta evidente la correlazione tra la presenza di bordi grano e la scarsa

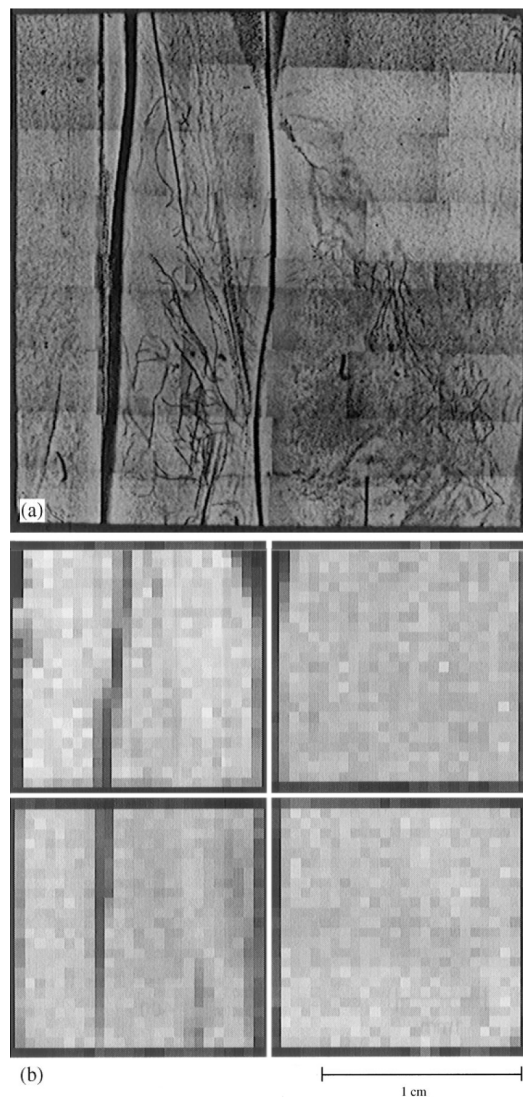


Figura 2.9: Microscopia IR (a) e mappa spettrale di raggi-X (b) in CZT [17]

risposta spettrale, bassi conteggi, in tali zone. In generale la presenza di macrodifetti, specialmente qualora essi abbiano una conformazione spaziale irregolare, si manifesta in una scarsa risoluzione. Le cause vanno ricercate nel denso campo di dislocazioni che circonda la particella di tellurio il quale estende in modo significativo la regione di intrappolamento degli elettroni oltre la dimensione reale dell'inclusione stessa [18].

Per quanto riguarda i precipitati e le inclusioni di Te di piccole dimensioni non è invece completamente chiarito il loro ruolo nei processi di raccolta di carica. Tali difetti cristallografici, come abbiamo visto, sono solitamente presenti in concentrazioni relativamente alte nel cristallo finale e sono spesso distribuiti nello spazio in modo omogeneo. La maggiore problematica connessa allo studio degli effetti della presenza di tali particelle rimane senza dubbio la mancanza di strumenti adatti per la loro misurazione, ossia sorgenti di raggi-X collimate al punto da produrre interazioni radiazione-materia in aree dello stesso ordine di grandezza delle inclusioni. Sebbene siano stati fatti progressi tecnologici enormi, le attuali capacità di focalizzazione dei raggi-X consentono di avere fasci del diametro di $10\text{ }\mu\text{m}$, permettendo dunque la sola correlazione tra il rendimento dei dispositivi e la presenza delle inclusioni di medio-grandi dimensioni.

Dal punto di vista fenomenologico le inclusioni di Te possono essere considerate come regioni spaziali microscopiche colme di trappole elettroniche. Di grande interesse risulta il confronto tra la capacità di intrappolamento di queste inclusioni e quella relativa alle impurità presenti nel cristallo che, pur essendo in concentrazioni di gran lunga maggiori, sono in grado di intrappolare un solo elettrone ciascuna [19]. Sebbene la fluttuazione statistica sulla raccolta di carica risulti insignificante ($< 0.1\%$ a 662 keV) le impurità sono responsabili della perdita di circa il 10% della carica totale. Essendo che le inclusioni di Te sono in grado di intrappolare centinaia di elettroni ciascuna ci si aspetta dunque che possano introdurre fluttuazioni significative sul segnale complessivo raccolto. Di seguito riportiamo i risultati ottenuti da Bolotnikov et al. [19] sulla base di un modello fenomenologico il quale tiene conto dei soli aspetti geometrici del problema. Nonostante la sua semplicità esso riproduce diverse

evidenze sperimentali e fornisce previsioni quantitative sul limite di tollerabilità della presenza delle inclusioni, sia per quanto riguarda le dimensioni che la concentrazione. La carica totale che le inclusioni sono in grado di intrappolare dipende dalla distribuzione spaziale della nube elettronica ed essa è chiaramente funzione sia della quantità di carica generata all'interno del semiconduttore che della lunghezza di diffusione. Tutto va come se l'inclusione si comportasse da centro di diffusione e repulsione coulombiana della nube elettronica generata. Il cambiamento di traiettoria impresso dalla repulsione-diffusione ha l'effetto di aumentare la distanza media percorsa dalla carica all'interno del materiale e dunque di aumentare la probabilità della naturale ricombinazione. L'effetto finale è dunque quello di diminuire la carica totale raccogliibile dal circuito esterno.

In figura 2.10 è riportata una simulazione di risposta, in termini di frazione di carica raccolta, in funzione della posizione su un'area di $250 \times 250 \mu\text{m}^2$ in un dispositivo basato su CZT (dello spessore di 1 mm). A titolo illustrativo questa simulazione è stata eseguita considerando solamente 3 inclusioni del diametro di $20 \mu\text{m}$ ciascuna, diversamente distribuite lungo lo spessore del materiale: una è supposta praticamente sul catodo, una a $100 \mu\text{m}$ dal catodo e l'ultima vicino all'anodo (ossia a ridosso dell'elettrodo attraverso cui viene effettuata la raccolta

di carica). Nella simulazione le nuvole elettroniche generate dai fotoni incidenti si propagano all'interno del materiale in cui è presente un campo elettrico di $2 \cdot 10^3 \text{ V/cm}$, inoltre i fotoni incidenti si assumono tutti interagenti nella parte del materiale vicino al catodo. Come ben si evince dalla figura 2.10 l'ampiezza del segnale raccolto dipende dalla posizione relativa tra la zona di creazione degli elettroni e la posizione delle inclusioni rispetto all'elettrodo di raccolta.

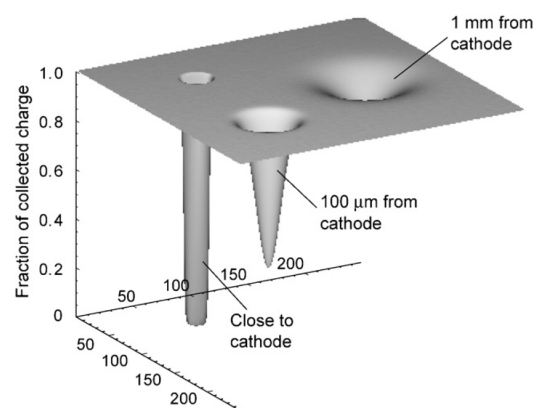


Figura 2.10: Simulazione della risposta ai raggi-X di un detector CZT ideale contenente 3 inclusioni identiche a diverse profondità [19].

Quando le inclusioni si trovano in prossimità del catodo, ossia in prossimità della zona di creazione dei foto-elettroni, la corrente raccolta diviene praticamente nulla in quanto l'effettiva diffusione della nuvola elettronica diventa trascurabile.

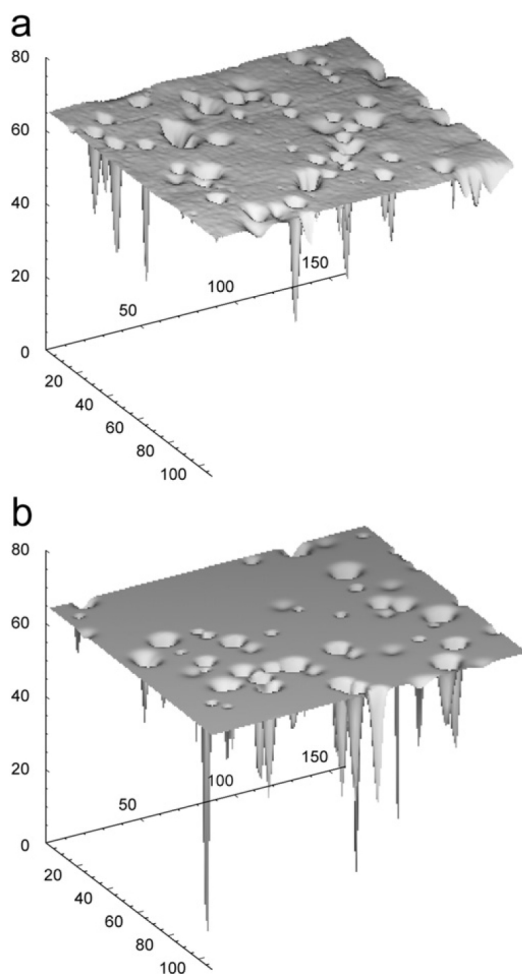


Figura 2.11: Misura (a) e simulazione (b) della risposta ai raggi-X per un detector CZT di $1 \times 1 \times 1 \text{ mm}^3$ [19].

Per le inclusioni situate più in profondità, verso l'anodo, la frazione di carica raccolta dipende da quanto si espande la nuvola di foto-elettroni prima di raggiungere l'inclusione. È interessante notare che una simulazione effettuata con inclusioni di $2 \mu\text{m}$ di diametro mostra un effetto sulla corrente di raccolta praticamente trascurabile, dell'ordine del rumore di fondo. Vediamo ora come il medesimo effetto di perdita di carica influenzi anche la risposta spettrale complessiva del sistema. In uno spettro di energia l'effetto degli eventi di diffusione e repulsione delle nuvole elettroniche si manifestano in uno shift dei conteggi dall'area del foto-picco alla zona del continuo delle basse energie senza alcun allargamento del picco stesso. Conseguentemente l'ampiezza del fotopicco risulterà ridotta mentre ad aumentare saranno le intensità alle basse energie. Tuttavia, se le dimensioni spaziali della distribuzione di carica

delle nuvole elettroniche foto-generate è molto maggiore delle effettive dimensioni delle inclusioni di tellurio, può verificarsi che la perdita in corrente raccolta risulti molto piccola; tale fenomeno può però aumentare la larghezza del foto-picco peggiorando la risoluzione energetica. Ulteriori simulazioni dimostrano inoltre come

la larghezza di tale picco aumenti con l'aumentare dello spessore del detector. Ad esempio per un cristallo di CZT lungo 12 mm con precipitati di $10\text{ }\mu\text{m}$ ad una concentrazione media di 10^5 cm^{-3} la larghezza a metà altezza del fotopicco a 662 keV aumenta di alcuni punti percentuali. In generale va infine considerata anche una complessiva diminuzione dei conteggi nell'unità di tempo dovuta alla perdita di corrente rispetto al caso in cui non siano presenti inclusioni. In figura 2.11 è riportato un confronto diretto tra la misura della mappa di risposta ai raggi-X per un campione di CZT di $1\times 1\times 1\text{ mm}^3$ (ottenuta con un fascio di raggi-X di $10\text{ }\mu\text{m}$ di diametro) e la simulazione effettuata per un campione in cui la concentrazione totale delle inclusioni è complessivamente di 10^3 cm^{-3} e le cui dimensioni variano tra 1 e $20\text{ }\mu\text{m}$ di diametro.

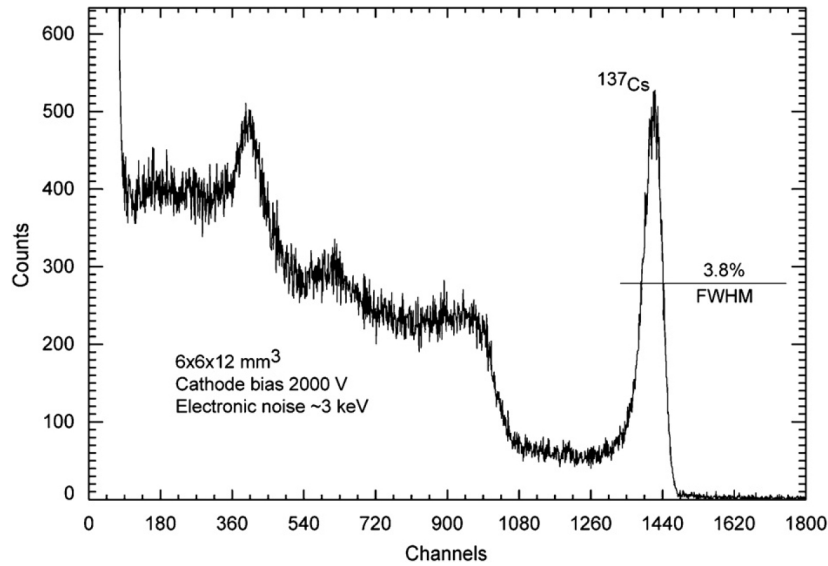


Figura 2.12: Risposta spettrale misurata[19]

Altre previsioni basate su queste simulazioni e supportate da misure di imaging IR insieme a misure di mappe di spettroscopia X [20] hanno dimostrato che esiste effettivamente una fortissima correlazione tra le dimensioni delle inclusioni e la loro concentrazione con la risposta complessiva del detector. Per concludere possiamo affermare che le inclusioni di tellurio di dimensioni inferiori a $1\text{ }\mu\text{m}$ si comportano come ordinarie trappole da impurità il cui effetto sulla raccolta di

carica può essere corretto. Anche le inclusioni $< 3\mu\text{m}$ possono essere tollerate fino ad una concentrazione di 10^6 cm^{-3} dopo aver applicato una correzione bi-parametrica [20] alla risposta spettrale. Circa queste inclusioni $< 3\mu\text{m}$ va detto però che in funzione della loro concentrazione può accadere che, per spessori del detector $> 1\text{ cm}$, la risoluzione spettrale peggiori notevolmente. In questo caso la soglia di tollerabilità è stata stabilita nella percentuale sul volume totale occupata dalle inclusioni di Te che non deve superare il $5 \cdot 10^{-3}\%$. Cristalli contenenti alte concentrazioni $> 10^5$ di inclusioni tra i 7 e i $15\mu\text{m}$ di diametro manifestano tipicamente risposte spettrali insoddisfacenti con una risoluzione in energia $> 3\%$ FWHM a 662 keV. Ad esempio in figura 2.12 è mostrato lo spettro di un campione di CZT di $6 \times 6 \times 12\text{ mm}^3$ contenente un'elevata concentrazione di inclusioni di tellurio ($5 \cdot 10^5\text{ cm}^{-3}$) del diametro medio di $10\mu\text{m}$.

2.5.2 Metodi di rilevazione di precipitati e inclusioni di Te in CdTe e CZT

In quest'ultimo paragrafo verranno descritte le tecniche comunemente adottate nella rivelazione delle inclusioni e precipitati di tellurio in questi semiconduttori. Non si vuole fare un elenco esaustivo, piuttosto si intende descrivere alcune tecniche con le quali è possibile rilevare le inclusioni, discutendone i vantaggi e le limitazioni.

Etching chimico

Uno dei primi metodi utilizzati per la rivelazione dei difetti in CdTe e in CZT riguarda l'impiego di del cosiddetto *etching chimico*. Esso consiste nell'attacco chimico della superficie del semiconduttore con soluzioni che corrodono selettivamente il materiale (CdTe o CZT) lasciando inalterati eventuali inclusioni o precipitati di Te in quanto non aggrediti dalla soluzione chimica, ovvero il contrario. Tale tecnica prevede dapprima la pulizia della superficie mediante trattamenti chimico-meccanici con carte abrasive, paste diamantate e reagenti; solo in ultimo il trattamento con opportune soluzioni corrode la superficie del CdTe per alcuni

μm . Soluzioni tipicamente usate in questi materiali semiconduttori sono la DSL [21] e le soluzioni di Inoue e Nakagawa [22]. I precipitati e le inclusioni di Te eventualmente presenti rimangono in superficie o danno luogo a “buchi” e sono facilmente osservabili tramite microscopia elettronica a scansione o microscopia ottica in riflessione. Ovviamente tale tecnica risulta altamente invasiva e poco si presta ad una completa caratterizzazione quantitativa della presenza di inclusioni e precipitati nell’intero volume del materiale.

Catodoluminescenza

Un’altra applicazione della microscopia elettronica a scansione è data dalla catodoluminescenza (CL) [23]. Essa fornisce una tecnica rapida e non distruttiva per la rivelazione dei difetti. Tipicamente il fascio elettronico del microscopio penetra nel materiale semiconduttore dando luogo alla creazione di coppie elettrone-lacuna. In seguito alla loro ricombinazione viene emessa luce di lunghezza d’onda prossima al gap tra la banda di conduzione e la banda di valenza del materiale. La presenza di eventuali distorsioni nel circondario cristallino dovute a difetti, come inclusioni, si manifesta nella mancata emissione di luce o nell’emissione di fotoni a lunghezze d’onda differenti generando un contrasto di tipo spettroscopico nel rilevatore del microscopio a scansione. Variando l’energia del fascio elettronico incidente è inoltre possibile cambiare, se pur in modo limitato, la lunghezza di penetrazione nel materiale. Essendo tuttavia il fascio elettronico una sonda elettricamente non neutra le penetrazioni tipiche in semiconduttori come CdTe o CZT sono di circa $5\ \mu\text{m}$ per energie del fascio di circa 20 keV rendendo la CL una tecnica di indagine a scarsa penetrazione rispetto agli spessori tipici dei materiali investigati [24].

Assorbimento infrarosso

Attraverso misure di trasmissione ottica infrarossa in materiali semiconduttori [25] è possibile ottenere molte informazioni sulla purezza dei cristalli, sulla stechiometria e anche sulla presenza di precipitati ed inclusioni. L’idea di fondo è che campioni di CZT o CdTe irraggiati con lunghezze d’onda dell’ordine

$1 \div 20 \mu\text{m}$, quindi ben al di sotto della gap del materiale, dovrebbero presentarsi trasparenti (a meno di effetti ben noti quali l'assorbimento da portatori liberi). Scostamenti da tale andamento previsto, osservabili attraverso misure di assorbimento, sono imputabili alla presenza di difetti come vacanze di Cd o presenza di inclusioni e precipitati di Te. Tale metodo, non è una tecnica di superficie ma di bulk, non consente tuttavia di ricavare informazioni sulle distribuzioni delle dimensioni delle inclusioni all'interno del materiale né tantomeno informazioni sulla loro posizione.

Topografia di raggi-x

La topografia di raggi-X è una tecnica di indagine non distruttiva basata sulla riflessione alla Bragg [26]. La topografia del campione può essere acquisita sia in geometria di riflessione che in trasmissione. L'analisi delle immagini di topografia X si basa sullo studio delle variazioni di contrasto (intensità della riflessione). Inomogeneità del contrasto identificano la presenza di difetti quali inclusioni, precipitati e dislocazioni. A causa della limitatezza della lunghezza di penetrazione, che tipicamente non supera i $100 \mu\text{m}$ ad energie incidenti di 25 keV per il CZT, anche per questa tecnica le informazioni ottenibili in geometria di riflessione non riguardano l'intero volume del materiale. È altresì difficile eseguire una valutazione quantitativa della presenza di inclusioni, soprattutto per quanto riguarda le inclusioni di piccole dimensioni. Esse darebbero infatti luogo a riflessioni molto ravvicinate ai picchi di Bragg difficilmente apprezzabili dalla strumentazione [26].

Misura ottica pressioni parziali

Una tecnica molto accurata per la determinazione della deviazione stechiometrica in monocristalli di CdTe è data dalla misurazione delle pressioni parziali di Te e Cd che si sprigionano riscaldando il semiconduttore nel vuoto [27]. Attraverso una misura di assorbimento ottico, alle lunghezze d'onda di 325 e 440 nm (laser He-Cd), è possibile determinare con precisione l'eccesso stechiometrico di Cd e Te nel cristallo. Più precisamente è dall'andamento in temperatura delle pressioni

parziali dei vapori di $\text{Te}_2(\text{g})$ e $\text{Cd}(\text{g})$ in equilibrio con il solido che si ricava la composizione stechiometrica del materiale. Tale tecnica risulta invasiva in quanto i trattamenti termici a cui è sottoposto il materiale possono alterare le proprietà del semiconduttore. Anche in questo caso non risulta possibile determinare la distribuzione della concentrazione delle inclusioni con la loro dimensione anche se dal punto di vista quantitativo rimane una delle tecniche più accurate con la quale misurare la concentrazione di Te in eccesso nei cristalli.

Microscopia IR

Una delle tecniche più versatili nell'identificazione delle inclusioni in CdTe e CZT è senza dubbio la microscopia infrarossa in trasmissione. Quando un cristallo di questi materiali semiconduttore viene investito da radiazione elettromagnetica infrarossa la matrice di CdTe o CZT appare trasparente all'IR (al di sopra del gap) mentre le inclusioni di Te o Cd risultano opache a tale radiazione [16]. In questo modo è possibile individuare le inclusioni e caratterizzarne le dimensioni. Come verrà discusso nel capitolo 3 tramite una opportuna telecamera si è in grado di rilevare i fotoni che attraversano la matrice cristallina e che non vengono assorbiti dalle inclusioni di Te o Cd. Si viene così a creare una immagine formata dal contrasto tra le zone chiare, trasparenti alla radiazione, e le zone scure che sottendono la presenza di inclusioni. Tuttavia la determinazione della concentrazione delle inclusioni risulta ostacolata dalla limitatezza intrinseca della profondità di campo del microscopio la quale è strettamente connessa all'obiettivo utilizzato e quindi all'ingrandimento. Tale profondità di campo è molto minore dello spessore del campione e per questo motivo in ciascuna immagine restituita dal dispositivo di acquisizione solamente una porzione di materiale risulta a fuoco.

Per ovviare a questo inconveniente si sono sviluppate tecniche di elaborazione immagini tali da ottenere un'unica fotografia a partire da un set di istantanee prese a differenti piani focali. Essa va sotto il nome di *extended-focus* o *extended depth of field* [28]. Tale tecnica di elaborazione immagini risulta però affetta da due problematiche principali: la prima è che nel caso in cui siano presenti

inclusioni collineari, una sotto l'altra, solamente una verrebbe rilevata (stima concentrazione sistematicamente in difetto). La seconda limitazione intrinseca riguarda l'informazione sulla posizione tridimensionale dell'inclusione che verrebbe irrimediabilmente a mancare. Un sistema completo di acquisizione basato sulla microscopia IR è stato recentemente proposto [29] tuttavia esso necessita di un'apposito banco di lavoro ad hoc e, in base a quanto riportato dagli autori, esso è in grado di determinare con buona riproducibilità solamente inclusioni di diametro superiore ai 3 μm . Per altro questa tecnica appare analoga a quella riportata nel brevetto [30] rettificato in seguito [31]. L'aspetto della ricostruzione tridimensionale legato all'imaging con il microscopio è anche oggetto di interesse biologico. Tale metodologia è stata ampiamente implementata soprattutto nella microscopia confocale [32], [33]. In questo caso la microscopia ottica è accoppiata a sistemi di focalizzazione avanzata come luce laser ed è tipicamente applicata a sistemi fluorescenti.

Capitolo 3

Apparato sperimentale

Come già anticipato in questo lavoro di tesi è stato sviluppato uno strumento di rivelazione di inclusioni in semiconduttori CdTe e CZT modificando un microscopio ottico tradizionale. Per poter acquisire immagini nel vicino infrarosso è stato sufficiente dotare il microscopio di una telecamera basata su silicio la quale è interfacciata ad un calcolatore. Nel caso si voglia estendere l'utilizzo del

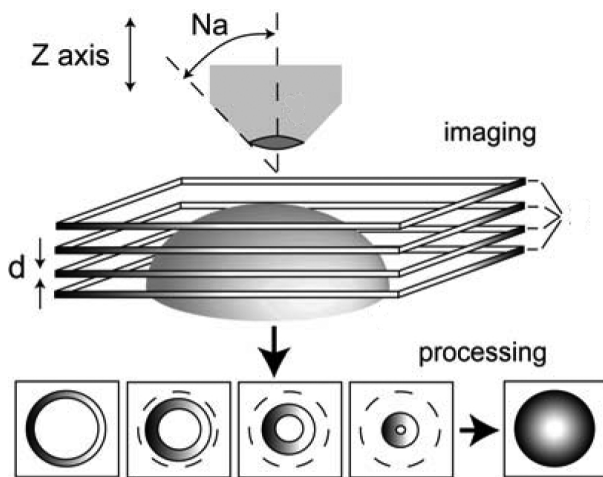


Figura 3.1: Schema funzionamento strumento

dispositivo a semiconduttori con gap inferiore si renderebbe necessario l'utilizzo di telecamere differenti, basate ad esempio su InGaAs. Abbiamo inoltre munito il microscopio di un sistema di posizionamento verticale automatico facilmente installabile su qualsiasi tipo di microscopio tradizionale. Lo strumento realizzato è stato concepito per sfruttare proprio la limitata profondità di campo intrinseca al microscopio. In figura

3.1 è rappresentato il principio di funzionamento dello strumento. Ciascuna immagine, acquisita ad un differente piano focale, porta con sé informazioni utili

solamente per lo spessore d (profondità di campo o risoluzione assiale) a fuoco. Le restanti parti del materiale che si trovano al di fuori di questo strato appaiono sfocate. Attraverso un opportuno software sviluppato ad hoc è possibile sfruttare le sole informazioni utili provenienti da ciascuna istantanea e scartare tutte le componenti delle immagini fuori fuoco. Il risultato finale è dato da una mappa 3D contenente per ciascun piano focale la porzione di materiale a fuoco, ossia le inclusioni a fuoco spazialmente collocate nella posizione corretta. Come verrà descritto dettagliatamente nei paragrafi seguenti in funzione dello spessore del campione, del suo indice di rifrazione e dell'obiettivo utilizzato per la misura il software generale di controllo determina automaticamente il numero N_{tot} di immagini da acquisire in modo tale da ottimizzare le tempistiche di misura e di elaborazione dati [34].

3.1 Hardware

3.1.1 Risposta spettrale del sistema

In questo paragrafo ci occuperemo di ricavare la risposta spettrale totale del sistema allo scopo di valutare quali siano le effettive lunghezze d'onda in gioco. Ciò risulta essenziale sia nella stima della risoluzione dell'apparato di misura che nella determinazione dei parametri di misura stessi, come ad esempio la profondità di campo e quindi lo spessore reale di materiale investigato in ogni singola istantanea.

Sorgente luminosa

Il microscopio utilizzato, il Nikon Microphot-fxa, è dotato di due distinte sorgenti luminose (*episcopic*, *diascopic*) ciascuna delle quali è costituita da una lampada alogena da 100 Watt alimentata in corrente continua. Attraverso il pannello di controllo del microscopio è possibile gestire la potenza della sorgente controllando la tensione in uscita ($4.0 \div 12.0$ V). Essendo la sorgente alogena una particolare lampada ad incandescenza essa produce uno spettro luminoso continuo,

dal vicino ultravioletto al profondo infrarosso. La particolarità di questo tipo di lampada risiede nel fatto che il gas contenuto nel bulbo (iodio, kripton o xeno) consente al filamento di raggiungere temperature dell'ordine di 3000 K aumentando l'efficienza luminosa. La potenza emessa dalla sorgente del microscopio è dunque schematizzabile dall'emissione di corpo nero alla temperatura di 3000 K.

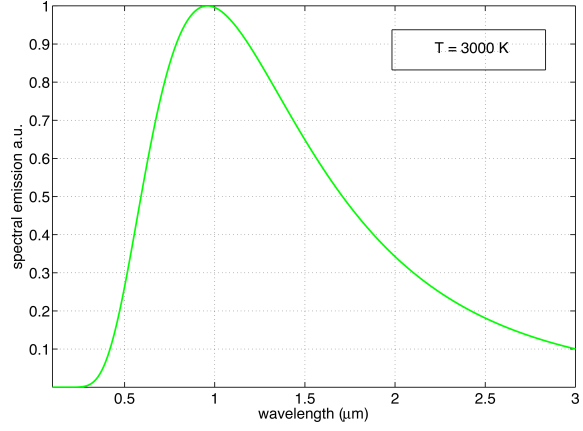


Figura 3.2: Distribuzione potenza emessa

$$u_{\lambda} = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} - 1}. \quad (3.1)$$

L'equazione 3.1 rappresenta la densità di energia per unità di lunghezza d'onda emessa da un corpo nero a temperatura T ed è riportata in figura 3.2.

Campione

La trasmittanza del campione in funzione della lunghezza d'onda

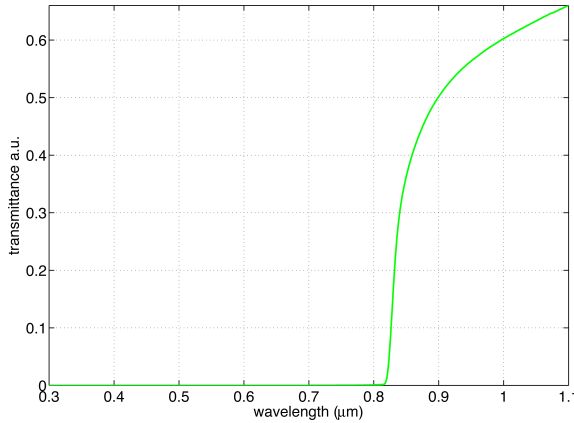


Figura 3.3: Andamento trasmittanza $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$

è stata ottenuta da una misura di assorbanza su un frammento di CZT ($\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$) cresciuto all'istituto IMEM del CNR mediante il metodo Bridgman. Essendo l'assorbanza $A = \log_{10} \frac{I_0}{I}$ è stato possibile ricavare la trasmittanza; essa è infatti definita da $T = \frac{I}{I_0}$ per tanto risulta che $T = 10^{-A}$. In figura 3.3 è riportata la trasmittanza per questo particolare campione che prenderemo come risposta tipica per il CZT. Ricordiamo che una variazione della percen-

tuale di zinco nel materiale comporta una variazione del valore della gap del semiconduttore, dunque, una differente risposta spettrale. A titolo di esempio mostriamo in figura 3.4 il confronto tra la trasmittanza misurata in un campione $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ e in un campione di CdTe (assenza di zinco).

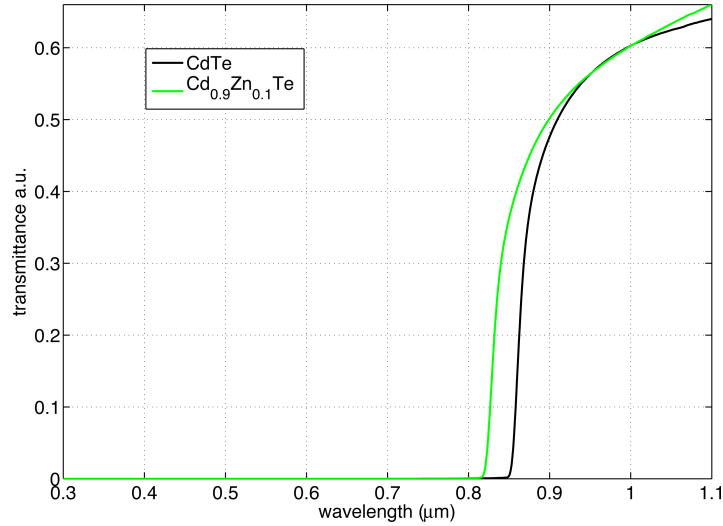


Figura 3.4: Andamento trasmittanza $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ e CdTe

Detector

Il dispositivo impiegato nella digitalizzazione delle immagini è un CMOS monocromatico da 1/2" la cui risoluzione è di 1280x1024 pixel. Per le caratteristiche essenziali della telecamera si rimanda alla tabella 3.1.

Di cruciale importanza è la risposta spettrale del dispositivo dettata dall'efficienza quantica (QE). Essa è definita dalla percentuale

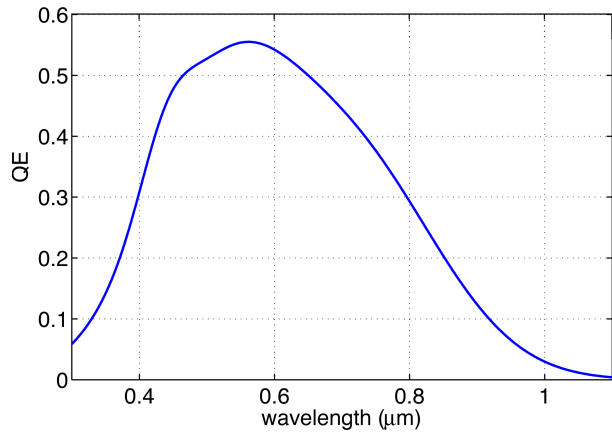


Figura 3.5: Efficienza quantica del CMOS

<i>Parameter</i>	<i>Typical Value</i>
Optical format	1/2-inch (5:4)
Active imager size	6.66mm (H) x 5.32mm (V)
Active pixels	1280(H) x 1024(V)
Pixel size	5.2 x 5.2 μm^2
Frame rate	30 fps
ADC resolution	10 bit
Responsivity	2.1 V lux ⁻¹ s ⁻¹
SNR _{max}	45 dB

Tabella 3.1: Dati tecnici detector

tra il numero di fotoni N_ν di lunghezza d'onda λ (dunque di data energia) che urtano la superficie sensibile del detector e il numero di coppie elettrone-lacuna prodotte N_{eh} :

$$QE_\lambda = \frac{N_\nu}{N_{eh}}. \quad (3.2)$$

In figura 3.5 è riportata l'efficienza quantica QE in funzione della lunghezza d'onda. I dati spettroscopici di QE sono stati forniti dal costruttore [35].

Convoluzione delle funzioni di risposta

Per definizione la risposta totale di un sistema ottico è data dalla convoluzione delle singole funzioni di risposta, di ciascun costituente, nel dominio reale del tempo. Per le ben note relazioni di Fourier-Laplace ciò equivale ad un prodotto nello spazio delle frequenze. Nella fattispecie la risposta spettrale complessiva del sistema è data dal prodotto tra spettro di emissione della sorgente per l'andamento della trasmittanza del semiconduttore per l'efficienza quantica del detector. Il baricentro spettrale è risultato essere attorno a 910 nm per CZT (figura 3.6 linea continua). Per quanto riguarda la medesima analisi effettuata utilizzando la trasmittanza del CdTe il baricentro spettrale è risultato essere attorno a 930 nm (figura 3.6 linea tratteggiata). Interessante risulta inoltre il confronto tra le risposte integrate, ossia tra le intensità dei segnali rilevati.

Dal rapporto tra le aree emerge infatti che, a parità di tutti gli altri parametri fisici e di misura, per il semplice fatto di avere a che fare con CdTe ci si deve aspettare un segnale acquisito inferiore di circa il 35% rispetto alla medesima rilevazione con CZT. É dunque lecito attendersi un peggior rapporto segnale rumore nell'acquisizione delle immagini microscopiche in campioni di CdTe rispetto a quelle ottenute con CZT.

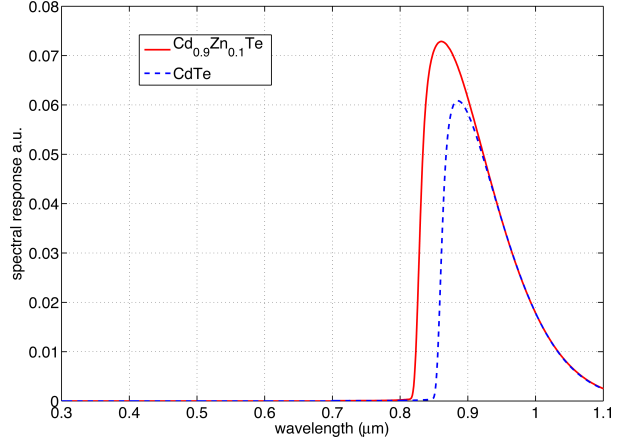


Figura 3.6: Confronto tra le risposte spettrali complessive

3.1.2 Indice di rifrazione di CZT e CdTe

Noto il baricentro spettrale è possibile effettuare una stima dell'indice di rifrazione del materiale utilizzando l'equazione (3.3) [36].

$$n(\lambda) = A + B \cdot \frac{\lambda^2}{\lambda^2 - C} \quad (3.3)$$

Essa consente di calcolare l'indice di rifrazione di $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ per diverse concentrazioni x . In tabella 3.2 sono riportati i valori dei parametri A , B e C per

x	A	B	C
0 (CdTe)	5.68	1.53	0.366
0.3	5.99	1.23	0.335
0.5	5.68	1.55	0.255
0.8	3.85	3.39	0.151
1 (ZnTe)	4.04	3.22	0.149

Tabella 3.2: [36]

diverse concentrazioni di Zn. In figura 3.7 è mostrato l'andamento tipico dell'in-

dice di rifrazione calcolato sulla base del lavoro di Adachi [36] per $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ e per CdTe . Nel medesimo grafico sono inoltre stati evidenziati i valori di indice di rifrazione attesi per i due materiali inserendo nella relazione 3.3 le lunghezze d'onda λ pari a 910 nm e 930 nm per CZT e CdTe rispettivamente (calcolate nel paragrafo 3.1.1).

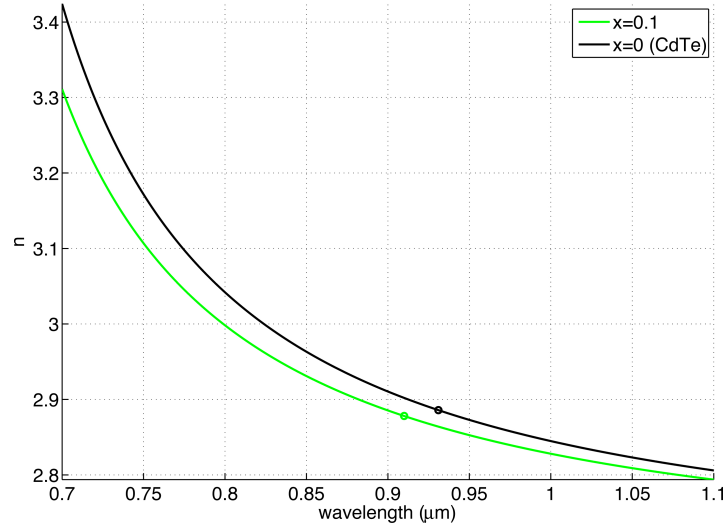


Figura 3.7: Andamento indice di rifrazione di $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ e CdTe , i pallini corrispondono ai baricentri spettali dei materiali (910 nm e 930 nm rispettivamente)

3.1.3 Profondità di campo

L'informazione sull'indice di rifrazione del materiale ricavata nel paragrafo precedente risulta di fondamentale importanza nella determinazione dei parametri di misura, in primis lo step di spostamento sull'asse ottico, strettamente legato alla *profondità di campo* o risoluzione assiale. Essa è definita come la proprietà dell'immagine, ottenuta da un sistema ottico, di mostrare a fuoco (senza alterare le regolazioni dello strumento) diversi piani paralleli dell'oggetto compresi in un certo spessore e perpendicolari all'asse ottico [37]. Essa si distribuisce generalmente in parti uguali da una parte e dall'altra della posizione di

miglior fuoco. Consideriamo la figura 3.8. Supponiamo di osservare attraverso il nostro sistema ottico l'immagine prodotta da un oggetto puntiforme **O**. Nella parte alta della figura l'obiettivo è usato a piena apertura, mentre in **B** vi è un diaframma **D_a** che la riduce fortemente. Raccogliendo l'immagine su uno schermo **S** o **S'** perpendicolare all'asse, la sezione del fascio e quindi il diametro dell'immagine, aumenta; è come dire che abbiamo un'immagine sfocata. Si può intuire che la “sfocatura” o diametro del cerchio di confusione, aumentano simmetricamente ai due lati della posizione di miglior fuoco **O'**, ossia hanno lo stesso valore sugli schermi **S** ed **S'** se questi distano da **O'** della medesima quantità che chiamiamo **P**. Essa si può identificare con il concetto di profondità di campo di cui sopra, purché le immagini sfocate che otteniamo in **S** ed **S'** si possano considerare “accettabilmente” a fuoco. In microscopia si è soliti esprimere la profondità di campo del sistema utilizzando la relazione (3.4) [37].

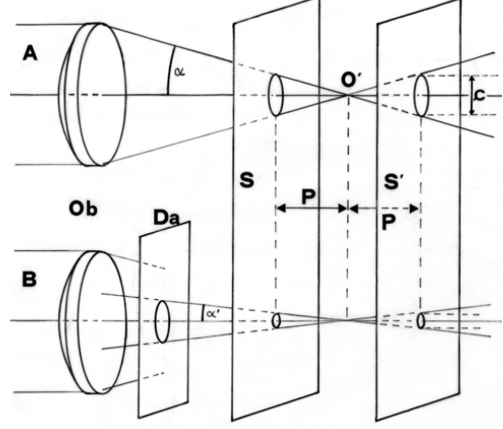


Figura 3.8: Risoluzione assiale [37]

$$P = \frac{n\lambda}{2 \cdot NA^2} \quad (3.4)$$

In essa compaiono l'indice di rifrazione n del mezzo, la lunghezza d'onda λ e il valore dell'apertura numerica dell'obiettivo NA . Essa è definita dalla (3.5) ed è caratteristico di ciascun obiettivo.

$$NA = n_0 \sin \frac{\alpha}{2} \quad (3.5)$$

Questa volta n_0 è l'indice di rifrazione del mezzo in cui opera l'obiettivo (nel nostro caso l'aria) mentre α è il semiangolo del cono di luce che entra nell'ottica (figura 3.8). Si è quindi soliti considerare P come valore di risoluzione assiale nel mezzo di indice di rifrazione n alla lunghezza d'onda λ . Nella tabella riassuntiva 3.3 sono riportati i valori di NA relativi agli obiettivi presenti sul

microscopio Nikon microphot-fxa, utilizzato in questo lavoro di tesi, e i valori di P calcolati utilizzando come n e λ i valori tipici per il CZT determinati nel paragrafo precedente. Ricordiamo che le stime effettuate per il calcolo della profondità di campo valgono in condizioni di massima apertura del diaframma. Come si intuisce dalla figura precedente una diminuzione dell'apertura del diaframma comporta un'aumento del valore di P , conseguentemente cresce la zona del campione simultaneamente a fuoco.

3.1.4 Ingrandimento ed escursione, volume del campione misurabile

Generalmente in microscopia una grande profondità di campo è ben accetta, tuttavia per quello che è il nostro obiettivo si cerca di sfruttare proprio il fatto che questa grandezza può essere anche molto piccola. Come riassunto in tabella 3.3, valida nel caso del $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$, utilizzando gli obbiettivi opportuni e mantenendo il diaframma completamente aperto, si è in grado di avere una profondità di campo di pochi μm . In questo modo è possibile determinare la posizione assiale delle inclusioni di Te all'interno della matrice di CZT. In linea di principio l'ideale sarebbe avere la profondità di campo più bassa possibile per avere la miglior risoluzione assiale, ma essendo l'apertura numerica un parametro dell'obiettivo, tale caratteristica non è indipendente dall'ingrandimento. All'aumentare dell'ingrandimento dell'obiettivo aumenta anche l'apertura numerica (tabella 3.3) e quindi diminuisce la profondità di campo. Ciò significa avere piccoli spessori di materiale osservabili in ogni singola acquisizione e piccole aree investigabili a causa dell'alto ingrandimento; una tale circostanza si traduce irrimediabilmente in piccoli volumi di materiale misurabili per ogni istantanea.

A seconda del tipo di analisi che si vuole effettuare è dunque necessario valutare il giusto compromesso tra profondità di campo e ingrandimento scegliendo l'obiettivo opportuno. Ricordiamo che nella valutazione del tipo di analisi devono rientrare anche considerazioni inerenti al tempo macchina necessario per l'elaborazione dei dati. Ovviamente, a parità di volume totale acquisito, lavorare con obbiettivi a bassa NA richiede minor tempo macchina rispetto all'impiego di

3.1 Hardware

ottiche a più alto NA, a scapito della *risoluzione* con la quale vengono acquisite le immagini. Attraverso una procedura di calibrazione con un opportuno retino micrometrico abbiamo ricavato l'ingrandimento finale per ciascun obbiettivo, utilizzando come ingrandimento intermedio il valore di 1x (quindi non sfruttando di fatto questo grado di libertà). I risultati sono riportati nella tabella 3.3 alla fine del paragrafo. Essa riporta i valori delle aree in μm^2 corrispondenti all'area del CMOS di 1280 (H) x 1024 (V) pixel. Ad esempio utilizzando l'obbiettivo ad ingrandimento 20x, quello maggiormente utilizzato, le dimensioni dell'immagine acquisita corrispondono a 320 μm orizzontalmente e a 256 μm verticalmente. Ciò significa che un'inclusione quadrata ideale di $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ sarà contenuta in una matrice 4×4 pixel² del nostro detector. A titolo di esempio in figura 3.9 mostriamo il confronto tra due immagini *raw* acquisite nell'IR a due differenti obiettivi. L'istantanea 3.9 a) è stata ottenuta con l'obbiettivo 20x, di apertura numerica $NA = 0.4$, mentre la 3.9 b) con l'obbiettivo 40x, di apertura numerica $NA = 0.65$. L'oggetto indicato dalla freccia è un'inclusione di tellurio del

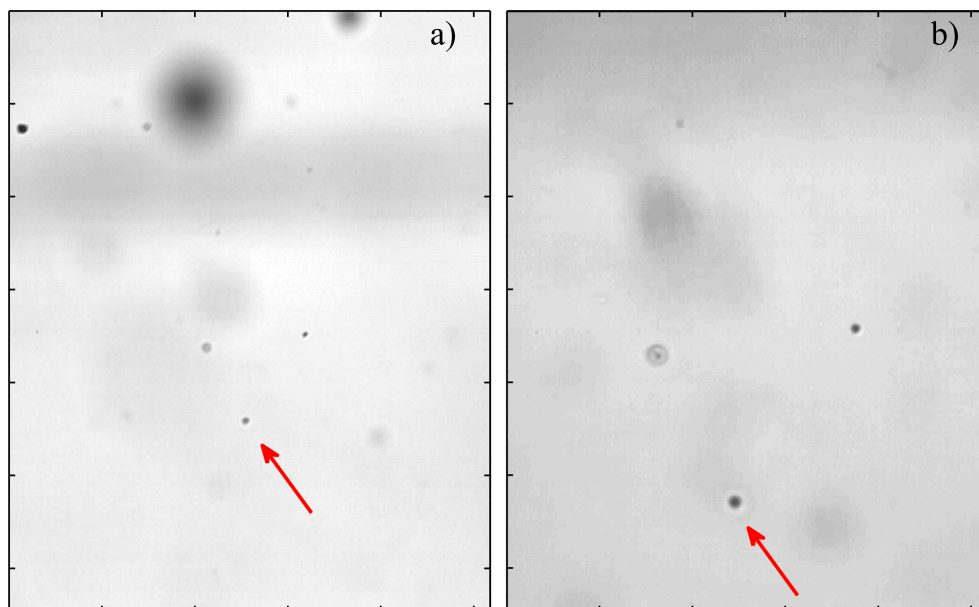


Figura 3.9: Confronto tra due immagini IR della medesima inclusione (freccia) di diametro 2 μm ; a) Acquisizione con obbiettivo a 20x, b) Acquisizione con obbiettivo a 40x

diametro di $2\text{ }\mu\text{m}$ immerso in $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$. Come vediamo l'oggetto in esame è maggiormente definito nell'immagine 3.9 b) a maggior ingrandimento, ma possiamo affermare che tutte le informazioni a noi utili sono contenute anche nella prima istantanea. Se diamo un'occhiata alla tabella 3.3 ci rendiamo immediatamente conto che la differenza tra le due profondità di campo è di circa un fattore 3, mentre l'area acquisita per istantanea è 4 volte maggiore nell'immagine 3.9 a). Ciò significa che utilizzando un obbiettivo con un'apertura numerica $NA = 0.4$ siamo certamente in grado di discriminare un'inclusione di tellurio del diametro di $2\text{ }\mu\text{m}$ conoscendo la sua posizione sull'asse z con un errore che è compreso tra $-P$ e P cioè di $\pm 8\text{ }\mu\text{m}$. Ricordiamo infine, per completezza, che la risoluzione ottica del sistema è di circa $1\text{ }\mu\text{m}$ a causa delle lunghezze d'onda in gioco e l'utilizzo del CMOS per acquisire le immagini non peggiora in alcun modo la capacità risolutiva. Ciò in quanto il rapporto $\text{pixel}/\text{area}[\mu\text{m}]$ è maggiore o uguale di uno per qualsiasi obbiettivo di cui è dotato il microscopio utilizzato in questo lavoro.

3.1.5 Effetto della rifrazione

Un'importante caratteristica per un sistema di acquisizione come quello descritto in questo lavoro riguarda senza dubbio il limite massimo per lo spessore del campione S_{max} che può essere analizzato. Esso è definito come la distanza massima che il sistema è in grado di mettere a fuoco prima che l'obbiettivo giunga in contatto con la superficie superiore di un campione. Questo parametro è funzione della focale e dunque dell'obbiettivo utilizzato. A parità di ottica esso è determinato anche dall'indice n di rifrazione del materiale investigato, sostanzialmente a causa della legge di Snell[37]. Facendo riferimento a figura 3.10 vediamo come i raggi che si propagano da un mezzo con indice di rifrazione maggiore ad un mezzo con indice di rifrazione più basso (in questo caso il vuoto, $n' = 1$) all'interfaccia dei due mezzi divergano. E' come dire che l'immagine dell'oggetto che si forma sul detector è come se si fosse formata nel punto di incontro dei raggi che dall'interfaccia giungono all'obbiettivo (linee tratteggiate). Ciò significa che in realtà ciò che si presenta distante Z' dalla superficie superiore del campione (interfac-

3.1 Hardware

cia) dista in realtà di una quantità maggiore se l'indice di rifrazione del mezzo da cui provengono i raggi è maggiore di quello del mezzo in cui i raggi arrivano. Supponendo di avere l'obiettivo in aria ($n' \sim 1$) si ha [37]:

$$Z = Z'n \quad (3.6)$$

dove n è l'indice di rifrazione del campione mentre Z' è la distanza misurata esternamente (ad esempio lo spostamento dello stage del microscopio lungo l'asse verticale necessario per passare dalla messa

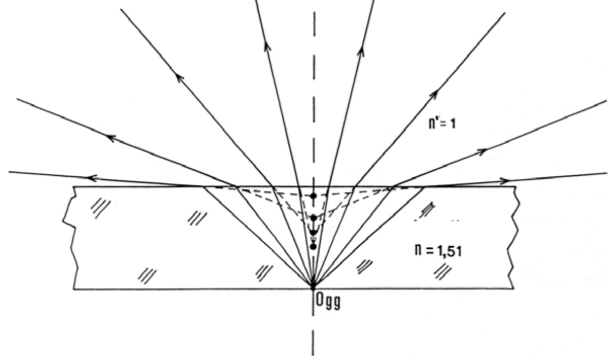


Figura 3.10: Effetto della rifrazione

a fuoco della superficie superiore alla messa a fuoco dell'inclusione di Te nel CZT) e Z è la distanza reale. Per questo motivo è richiesta la conoscenza dell'indice di rifrazione del materiale in esame per conoscere la reale posizione delle inclusioni lungo l'asse z . Tale fenomeno aumenta notevolmente il massimo spessore del campione misurabile S_{max} . In tabella 3.3 sono riportati anche i valori di S_{max} in funzione dell'obiettivo misurati per il $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$.

Ob	5x	10x	20x	40x
NA	0.1	0.25	0.4	0.65
P (μm)	130	21	8	3
$Area$ (μm^2) (H) x (V)	1280x1024	640x512	320x256	160x128
S_{max} (mm)	27	9	7.5	2.5

Tabella 3.3: Tabella riassuntiva delle caratteristiche ottiche del sistema proposto (valori per $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te$)

3.1.6 Automatizzazione della traslazione del porta campione

In questo paragrafo ci occuperemo della descrizione del meccanismo realizzato per attuare la movimentazione verticale del porta campione del microscopio. La necessità della motorizzazione del microscopio deriva dalla necessità di controllare con precisione la posizione del piano a fuoco sull'oggetto in esame. Solamente in questo modo è possibile applicare gli algoritmi di elaborazione delle immagini, appositamente sviluppati, per ricavare le informazioni sulle inclusioni nel materiale.

Un apposito pannello in alluminio è stato progettato per potervi alloggiare un motore passo-passo e due alberi con cuscinetti i quali sono connessi a due ruote dentate. I vari elementi del sistema sono accoppiati tra loro da un'opportuna cinghia dentata. Il motore passo-passo è connesso al calcolatore mediante l'utilizzo di una scheda di pilotaggio la quale è programmabile in linguaggio C. In figura 3.11 sono riportate due immagini del dispositivo realizzato.

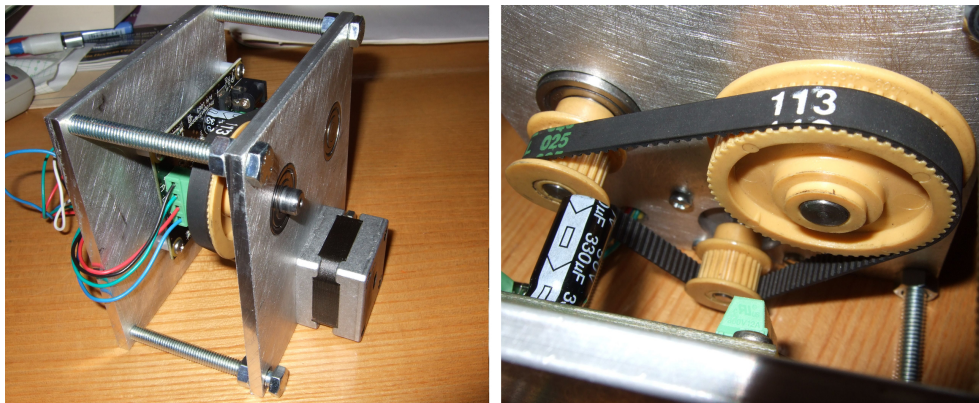


Figura 3.11: Immagini del dispositivo realizzato per la movimentazione del porta campione. A destra un dettaglio della meccanica di movimentazione

Utilizzando un comparatore digitale micrometrico abbiamo eseguito la calibrazione del sistema di traslazione dello stage; abbiamo cioè ricavato il coefficiente di proporzionalità tra gli step del passo-passo e l'effettivo spostamento dello stage porta campione del microscopio lungo l'asse verticale, che chiameremo asse-z.

3.1 Hardware

La calibrazione è avvenuta incrementando l'avanzamento del motore di N step per volta misurando, ad ogni avvenuto posizionamento, la posizione dello stage indicata dal comparatore micrometrico. In figura 3.12 è mostrata la curva di taratura tra gli step eseguiti dal motore e l'effettivo spostamento dello stage lungo l'asse verticale.

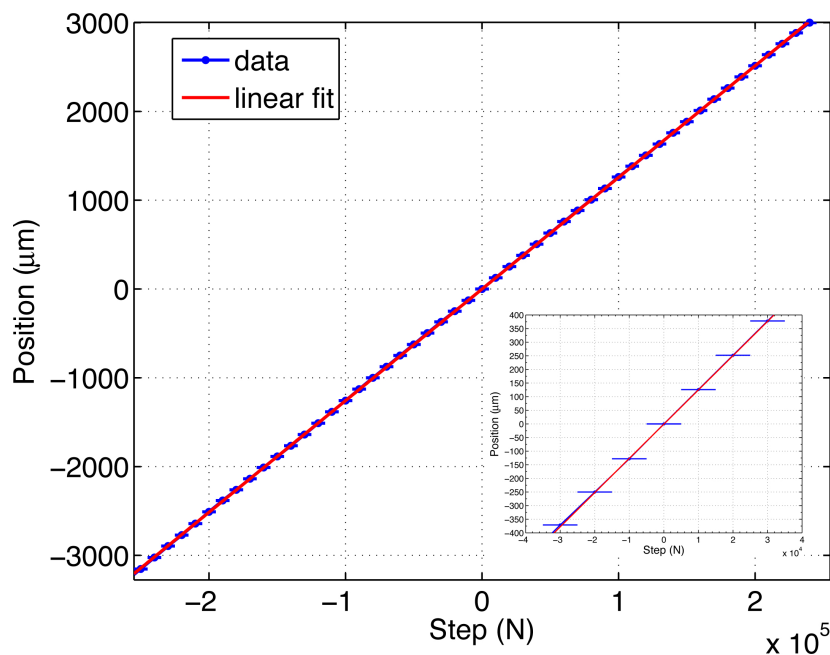


Figura 3.12: Curva di taratura step-posizione, nell'inserto uno zoom della zona compresa tra $-400 \div 400 \mu\text{m}$

Lo zero delle posizioni rappresenta la posizione per il quale la superficie dello stage risulta a fuoco sull'oculare del microscopio. Le misurazioni sono state ripetute diverse volte, per differenti escursioni totali (nel grafico di figura è mostrata la misurazione effettuata con escursione di circa 6 mm) e per differenti correnti di alimentazioni del motore passo-passo. Per ciascuna curva di taratura misurata abbiamo trovato che lo spostamento dello stage varia linearmente con gli step inviati al motore entro l'errore strumentale del comparatore ($\pm 1 \mu\text{m}$). Per escursioni totali che superano i 6 cm abbiamo tuttavia osservato una leggera deviazione dall'andamento lineare probabilmente causata da imperfezioni di

costruzione del microscopio. Facciamo notare tuttavia che una escursione del genere non sarebbe comunque utilizzabile in quanto il massimo spessore misurabile è di 2.7 cm (tabella 3.3). Dal fit lineare eseguito emerge che 1 step inviato al motore passo-passo corrisponde a $12.5709 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}$, in altre parole per traslare lo stage di circa $1 \mu\text{m}$ è necessario inviare 80 step al motore. Una ulteriore caratterizzazione del sistema è stata effettuata misurando la riproducibilità dei posizionamenti. Partendo dalla posizione di zero un certo target veniva richiesto tramite il calcolatore in termini di spostamento effettivo (quindi utilizzando la calibrazione precedentemente ricavata). All'avvenuto posizionamento, al solito, il valore sul comparatore veniva letto. In seguito il nuovo valore di target richiesto attraverso il calcolatore veniva posto a zero e così via. Entro l'errore strumentale del comparatore abbiamo riscontrato il 100% di riproducibilità, quindi di almeno $1 \mu\text{m}$.

3.2 Software

La gestione dell'intero processo di misurazione avviene attraverso un software appositamente sviluppato in linguaggio Matlab durante questo lavoro di tesi. Attraverso un'interfaccia grafica è possibile impostare sia i settaggi relativi al motore (velocità e accelerazione nel posizionamento lungo asse-z) che i parametri di acquisizione della telecamera (esposizione, guadagno, velocità di acquisizione). In figura 3.13 è riportata la finestra di controllo del sistema di misurazione.

3.2.1 Descrizione della procedura di misurazione

Il software è stato progettato in modo da poter impostare dapprima il tipo di obiettivo utilizzato, nonché l'eventuale ingrandimento intermedio se presente. In base alla scelta effettuata il software sarà in grado sia di conoscere l'effettiva risoluzione assiale che di associare all'area del CMOS le dimensioni reali dell'oggetto (tabella 3.3).

Per quanto riguarda le impostazioni della telecamera ciò che si deve fare è scegliere l'esposizione della telecamera, la velocità di acquisizione, il guadagno elet-

3.2 Software

tronico nonché il numero di immagini da acquisire per ciascun piano focale. Ovviamente tali parametri dipendono sia dall'intensità della sorgente luminosa che dalle caratteristiche del campione stesso. Ad esempio se avessimo a che fare con un campione particolarmente trasparente sarebbe sufficiente utilizzare un'esposizione di qualche frazione di secondo avendo a disposizione una sorgente luminosa intensa. Nel caso in cui la sorgente sia poco luminosa occorrerebbe naturalmente aumentare l'esposizione a spese della durata totale della misurazione. Qualora l'intensità della luce trasmessa nel microscopio sia elevata ma il campione risulti poco trasparente conviene aumentare al massimo il guadagno elettronico e al contempo aumentare anche il numero di immagini acquisite per ciascun piano focale allo scopo di eliminare il più possibile il rumore random ulteriormente introdotto dall'aumento del guadagno elettronico.

Dopo aver impostato i parametri dello step motor si è in grado di procedere con lo scansionamento del campione noti all'utente lo spessore e l'escursione. Una possibilità per la determinazione di tali lunghezze è offerta da un'applicazione

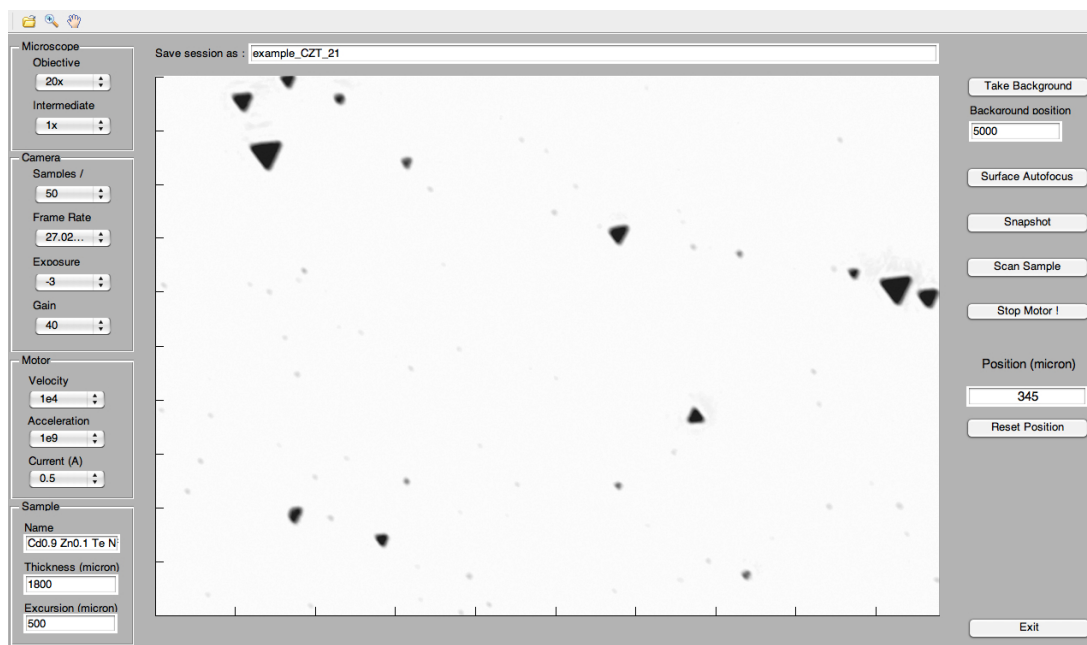


Figura 3.13: Software di gestione

implementata nel software che consente di determinare con buona precisione la posizione delle superfici del campione. Per identificare la posizione della superficie inferiore basta mettersi in modalità di trasmissione ottica e posizionarsi manualmente in prossimità della superficie; successivamente basta premere su “Surface Autofocus” ed il sistema provvederà automaticamente al posizionamento dello stage all’altezza che corrisponde alla miglior messa a fuoco della superficie in questione. Tale posizione sarà d’ora in poi identificata come zero dell’asse-z. Successivamente, tramite la casella di testo “Position”, è possibile impostare la nuova posizione dello stage. Attraverso incrementi successivi si giungerà finalmente in prossimità della sulla superficie superiore dove è nuovamente possibile procedere con la procedura di autofocus. La posizione letta sulla casella di testo corrisponde ora alla differenza tra la posizione della superficie inferiore e quella superiore del campione in geometria di trasmissione, ossia l'*escursione*. Per determinare anche lo spessore reale del campione basta mettersi in geometria di riflessione ed eseguire le medesime manovre per determinare la differenza tra la posizione della superficie superiore e, ad esempio, la posizione del vetro porta oggetti del microscopio sul quale è posizionato il campione.

Terminate le procedure di preparazione, tornando in geometria di trasmissione e agendo su “Scan Sample” si può avviare la procedura di misurazione. Avendo ottenuto i valori di escursione, spessore e conoscendo l’apertura numerica dell’obbiettivo adoperato, il software è in grado di determinare la risoluzione assiale dello strumento la cui relazione è data dalla (3.4). Ricordiamo inoltre che dalla relazione (3.6) l’indice di rifrazione n che compare nell’espressione della risoluzione assiale può essere calcolato a partire dalle misure di spessore ed escursione. Ovviamente tale valore potrà essere confrontato con il valore ottenibile dalla relazione (3.3) nota la percentuale di Zn nel semiconduttore. Ottenuta la risoluzione assiale il software restituisce il valore del numero totale di piani focali necessari per una completa osservazione del volume del campione semplicemente dividendo l’escursione per la risoluzione assiale.

3.2.2 Algoritmi di elaborazione delle immagini

Terminata la procedura di misurazione, il cui tempo totale dipende come già accennato dalle condizioni di illuminazione e dalle caratteristiche del campione stesso, è possibile avviare gli algoritmi di pre-processing e di ricostruzione 3D della posizione delle inclusioni all'interno del volume ispezionato. Dettagli ulteriori sugli algoritmi di ricostruzione, di pre-processing ed autofocus saranno resi noti alla conclusione dell'iter di brevettazione attualmente pendente su tali metodologie di elaborazione delle immagini.

Capitolo 4

Misure

Nella fase finale del lavoro il sistema di acquisizione ed elaborazione proposto è stato utilizzato per caratterizzare alcuni campioni specifici. La prima misura effettuata è stata la caratterizzazione delle inclusioni in un detector basato su CZT cresciuto all'istituto IMEM del CNR. Il secondo campione analizzato è invece un detector commerciale basato su CdTe proveniente dall'azienda francese EURORAD cresciuto con THM. Infine è proposto uno studio effettuato in collaborazione con Brookhaven National Laboratory (USA) sulla correlazione tra la posizione spaziale delle inclusioni presenti in un detector CZT e le sue prestazioni in termini di risposta ai raggi-X.

4.1 CZT

La prima analisi effettuata riguarda un campione di $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ cresciuto all'istituto IMEM del CNR per la fabbricazione di detector di raggi X [38] [39]. La crescita è avvenuta in ambiente ricco in tellurio perciò, come discusso nel paragrafo 2.5, ci si aspetta di trovare in generale inclusioni di Te nel cristallo finale. La misurazione è stata effettuata utilizzando l'obiettivo ad ingrandimento 20x al quale corrisponde un rapporto 16:1 pixel:area ossia un'inclusione di $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ è rappresentata da 16 pixel della videocamera ed è certamente identificabile (tabella 3.3). Tuttavia a causa dei limiti diffrattivi della luce alle lunghezze d'onda

del vicino infrarosso il potere risolutivo del microscopio a questo ingrandimento è dell'ordine del micron. Per questo motivo inclusioni di $1\text{ }\mu\text{m}$ sono considerate prossime al limite inferiore visualizzabile. Le dimensioni fisiche del campione sono di $7 \times 7 \times 2\text{ mm}^3$ ed il volume di materiale scansionato in una singola acquisizione corrisponde a $0.320 \times 0.256 \times 2\text{ mm}^3$ (158 immagini).

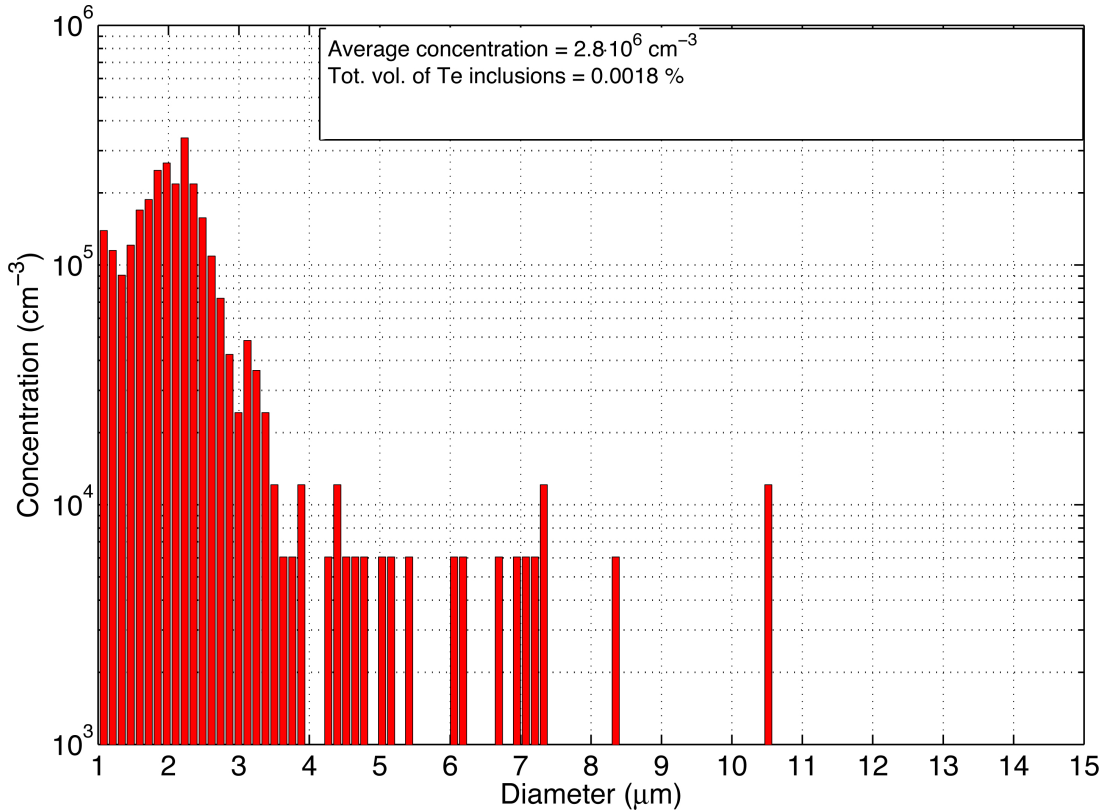


Figura 4.1: Distribuzione inclusioni in $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$

In figura 4.1 è riportato il primo risultato del processo di elaborazione dati, ossia la concentrazione delle inclusioni in funzione del loro diametro. Come si può intuire dall'istogramma, a causa della limitatezza del volume scansionato per singola acquisizione, valori di concentrazioni di $6 \cdot 10^3\text{ cm}^{-3}$ corrispondono all'identificazione di una singola inclusione. Tale limite può essere facilmente abbassato eseguendo ulteriori acquisizioni su volumi adiacenti allo scopo di aumentare il volume totale investigato. Un'altra importante caratteristica del campione mi-

surabile è il volume totale occupato dalle inclusioni; esso è direttamente correlato all'eccesso stechiometrico di tellurio nel campione, il quale è misurabile attraverso altre tecniche complementari descritte nel primo capitolo. Ricordiamo che istogrammi del tipo rappresentato in figura 4.1 possono essere ottenuti anche mediante tecniche di tipo extended-focus. Tali tecniche di imaging, del tutto simili a quella proposta in questo lavoro di tesi, differiscono sostanzialmente per la parte di elaborazione dei dati. É noto infatti che le tecniche di extended-focus soffrono della sistematica sottostima della concentrazione di inclusioni in quanto non in grado di discriminare inclusioni poste nella medesima coordinata x-y poste su differenti piani focali.

La tecnica descritta in questo lavoro è invece in grado di fornire la distribuzione delle inclusioni in 3D. In figura 4.2 è mostrata la vista “extended focus” delle in-

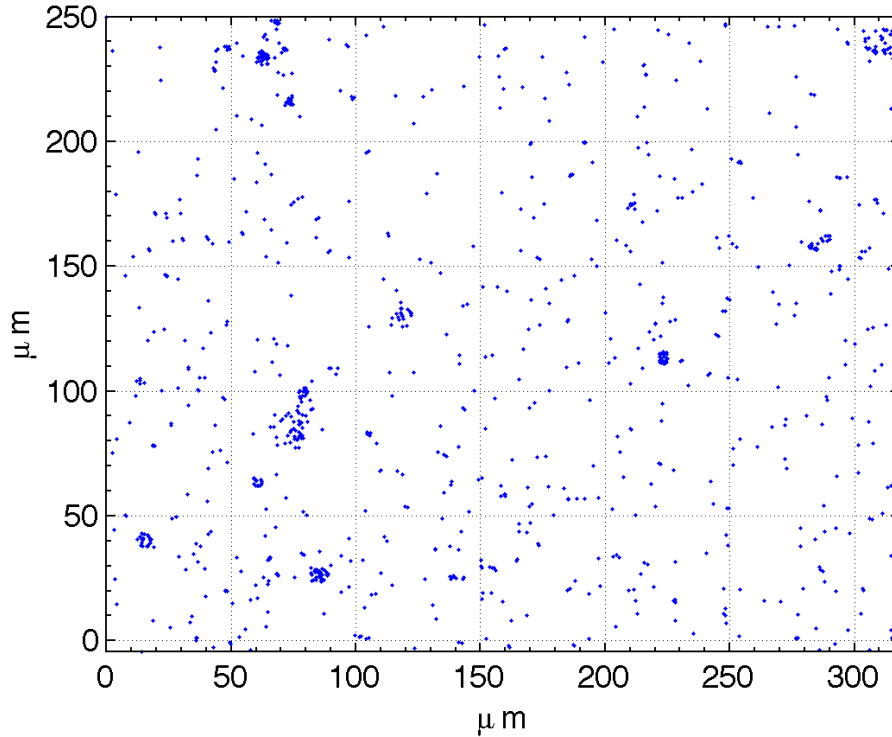


Figura 4.2: Inclusioni in Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te, vista x-y

clusioni di tellurio nel campione di CZT, ossia l'immagine che mostra le inclusioni rivelate tutte sul medesimo piano, senza alcuna informazione sulla loro posizione lungo l'asse ottico di scansione. Per semplicità esse sono rappresentate da rombi dello stesso diametro. Dall'immagine si evince una quasi completa distribuzione uniforme di inclusioni con qualche agglomerato sporadico. (Tale "top-view" è esattamente l'immagine che si otterrebbe mediante tecniche di indagine del tipo extended-focus). In figura 4.3 (a) è riportata una generica rappresentazione 3D

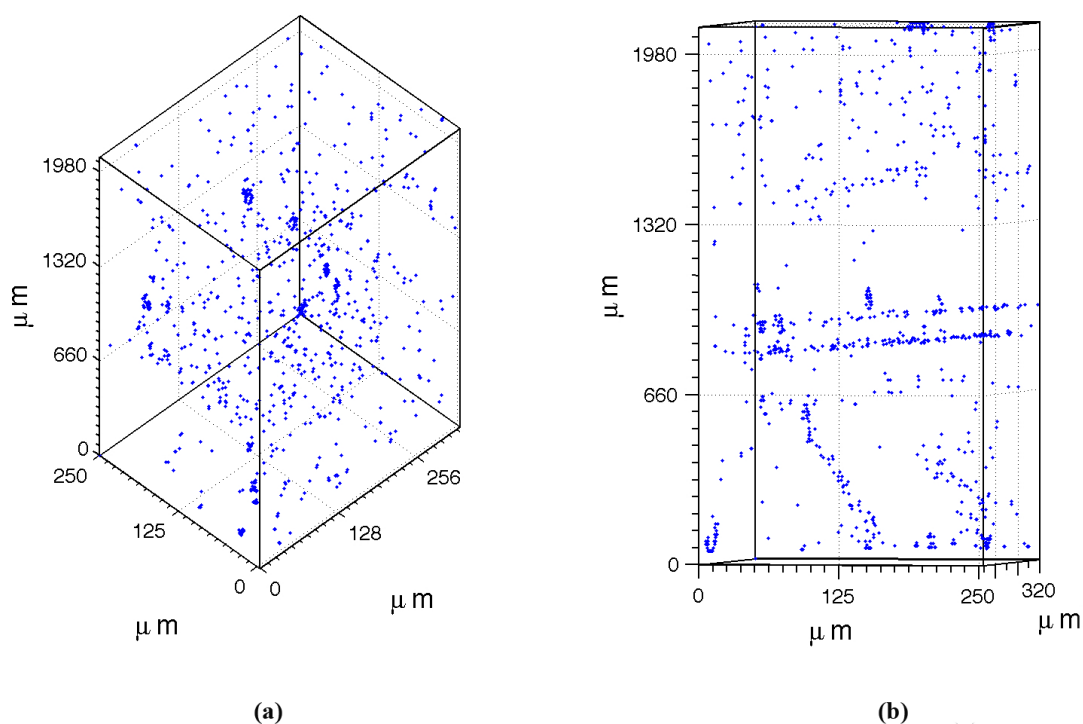


Figura 4.3: Inclusioni in $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$, vista 3D

delle inclusioni nel nostro campione di CZT. Nella parte (b) della figura è invece mostrata una particolare orientazione del campione tale da mettere in risalto la presenza di alcuni piani preferenziali lungo i quali si addensano le inclusioni di tellurio. Sono presenti due piani a circa metà campione accompagnati da zone di relativo svuotamento. Un terzo piano di inclusioni è inoltre visibile nella parte bassa, tra la superficie inferiore e i $700\text{ }\mu\text{m}$ ad un angolo prossimo ai 60° rispetto alla stessa. I primi due piani sono praticamente perpendicolari alla direzione di

crescita del cristallo ed è plausibile l'ipotesi che siano state incorporate a causa di una qualche fluttuazione all'interfaccia di crescita durante la crescita Bridgman. Ovviamente tale informazione non poteva in alcun modo essere ottenuta da un'immagine del tipo di figura 4.2. Il piano trasversale potrebbe invece essere dovuto alla presenza di un bordo di grano, il quale risulta spesso decorato da inclusioni di questo tipo, come già osservato in letteratura [16].

Un altro interessante modo di visualizzare la distribuzione delle inclusioni è quello di graficarne la densità lungo una qualche direzione spaziale. Ad esempio in figura

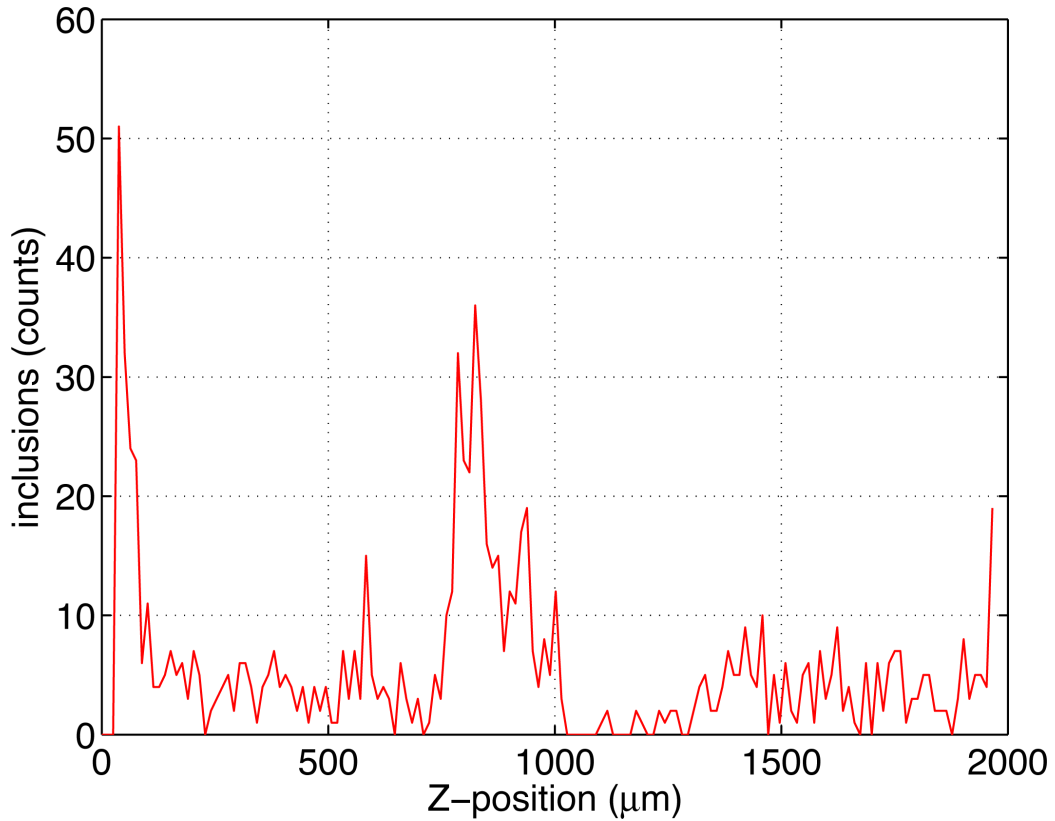


Figura 4.4: Inclusioni in $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$, z-view

4.4 è riportata la densità delle inclusioni lungo l'asse di crescita, che in questo caso coincide con l'asse verticale del microscopio (asse-z). Questo è di fondamentale importanza nella produzione finale del dispositivo in quanto la posizione delle

inclusioni rispetto ad anodo e catodo risulta determinante ai fini della risposta finale del detector. L'argomento è trattato nel paragrafo 4.3

4.2 CdTe

Il secondo materiale analizzato è un detector commerciale basato su CdTe cresciuto mediante THM proveniente dall'azienda francese EURORAD. La misurazione è stata effettuata utilizzando l'obiettivo ad ingrandimento 10x al quale corrisponde un rapporto 8:1 pixel:area (tabella 3.3). Il campione è costituito da un cilindro del diametro di 15 mm spesso 3 mm. Il volume di materiale scansionato in una singola acquisizione corrisponde a $0.640 \times 0.512 \times 3 \text{ mm}^3$ (100 immagini). Analogamente all'analisi precedente, in figura 4.5 mostriamo l'immagine corrispondente alla vista "extended focus".

Questa volta le inclusioni di Te sono rappresentate da sfere dal volume equivalente alle inclusioni rivelate. L'immagine mostra in questo caso una distribuzione di inclusioni non omogenea. Le inclusioni sembrano essere maggiormente concentrate a ridosso della grande inclusion (circa $50 \mu\text{m}$ di diametro) e nella parte destra della figura, tra 500 e $650 \mu\text{m}$. La spiegazione di questa distribuzione anomala è fornita dalle rappresentazioni tridimensionali di figura 4.6 in cui si evince chiaramente la presenza di un piano di inclusioni, probabilmente in concomitanza di un bordo di grano.

In figura 4.6 sono riportate due particolari orientazioni, (a) e (b), tali da mettere in evidenza il presunto bordo di grano decorato di inclusioni di Te.

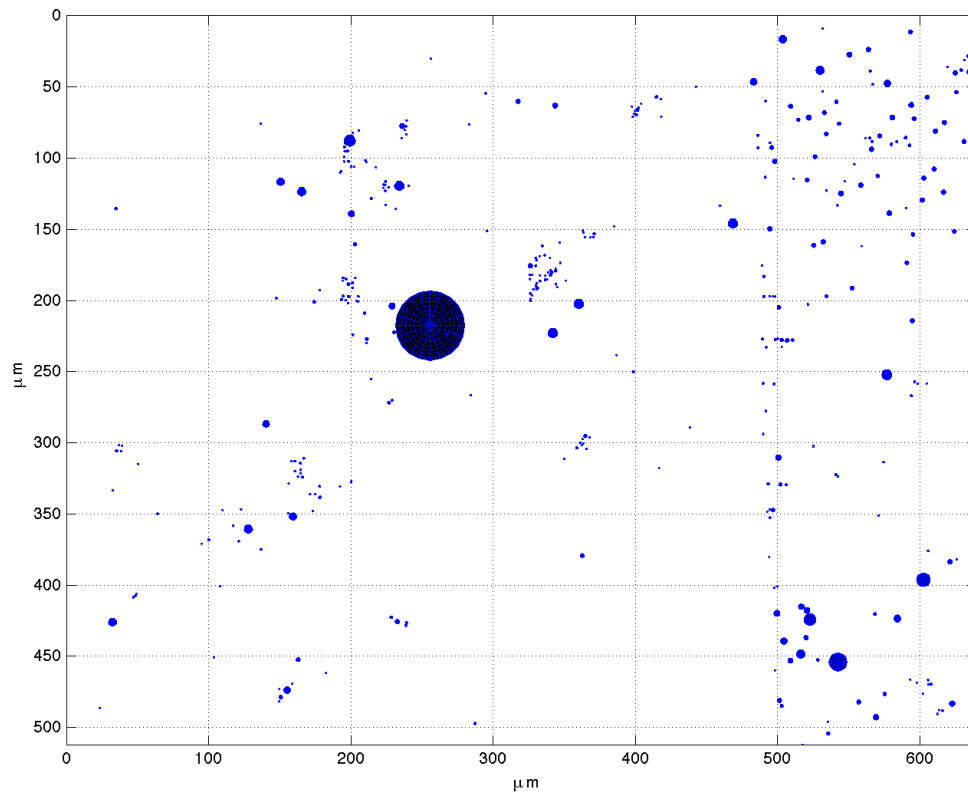


Figura 4.5: Inclusioni in CdTe, vista x-y

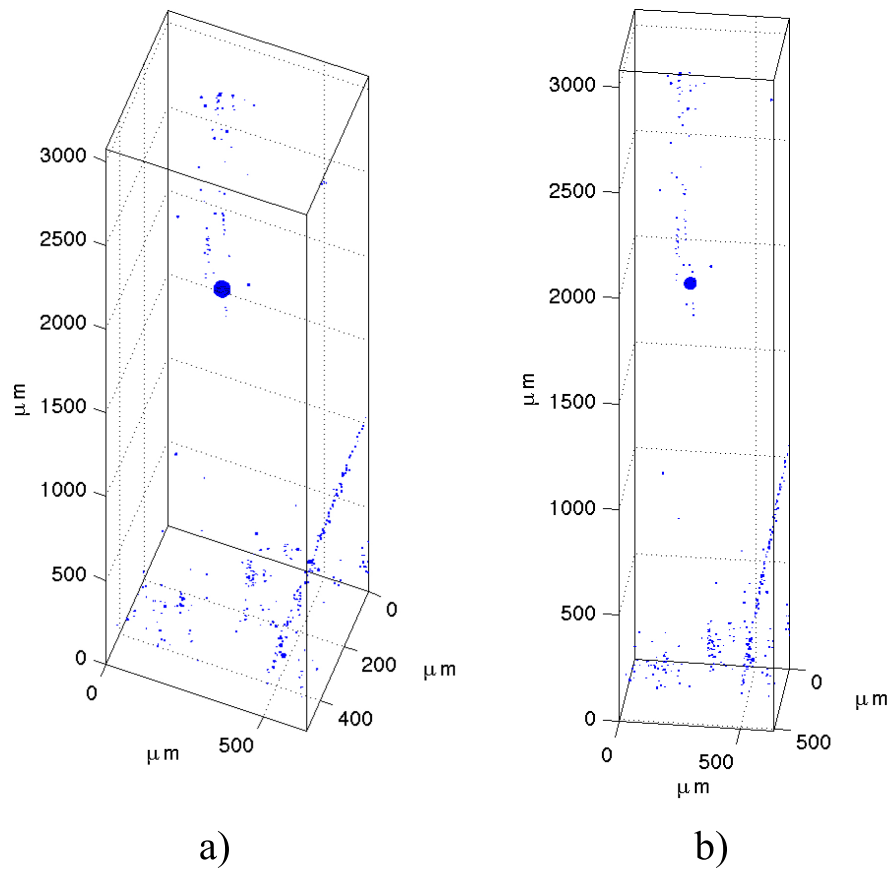


Figura 4.6: Inclusioni in CdTe, vista 3D

4.3 Correlazione tra posizione delle inclusioni e risposta del detector

Il passo successivo nella caratterizzazione dei dispositivi è quello dello studio della presenza delle inclusioni in relazione all'effettiva risposta ai raggi-X. In collaborazione con il Brookhaven National Laboratory (BNL) è stata condotta un'analisi su un set di campioni di CZT cresciuti all'istituto IMEM del CNR mediante low pressure Bridgman. Il detector che verrà illustrato è costituito da una porzione di CZT (10% Zn) di dimensione $7 \times 7 \times 2 \text{ mm}^3$ con contatti planari. Lo scopo dello studio è quello di comprendere in che modo la presenza di inclusioni effettivamente influenzi la risposta del detector nel rilevare raggi-X, sia relativamente alla loro dimensione che in funzione della posizione delle inclusioni rispetto a catodo e anodo. Grazie alla sorgente di sincrotrone presente nella facility NSLS del BNL [40] è stato possibile misurare l'efficienza di raccolta di carica su tutta la superficie del campione con una risoluzione di $20 \mu\text{m}$.

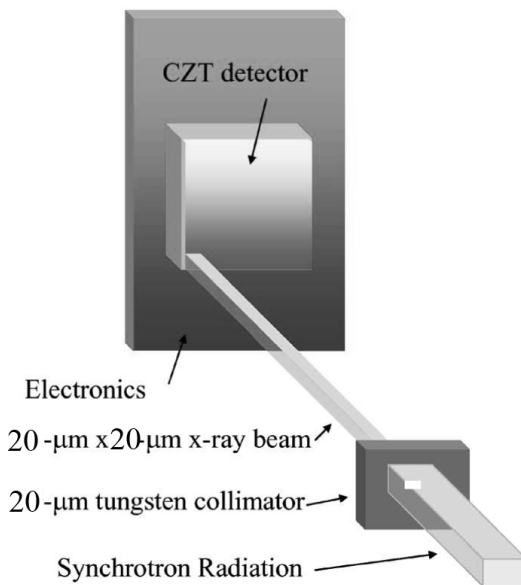


Figura 4.7: Set-up sperimentale per la misura dell'omogeneità di risposta del detector.

In figura 4.7 è riportato lo schema di misura dell'omogeneità di risposta del detector. Un fascio di raggi-X a 24 KeV, proveniente dalla radiazione di sincrotrone, viene collimato ad una sezione di $20 \times 20 \mu\text{m}^2$. Il campione è fissato ad un supporto in grado di traslare sul piano x-y (piano individuato dalla superficie del campione). Rilevando la carica indotta dagli X incidenti per ciascuna posizione del piano è possibile ottenere una mappa x-y di raccolta di carica. Lo step di traslazione x-y del campione era anch'esso di $20 \mu\text{m}$. É inoltre importante sottolineare che la superficie del detector rivolta verso la sorgente-X è il catodo.

4.3 Correlazione tra posizione delle inclusioni e risposta del detector

Attraverso lo strumento proposto in questo lavoro di tesi è stato possibile correlare la mappa x-y di raccolta di carica con la posizione tridimensionale delle inclusioni. In figura 4.8 è mostrato un particolare del confronto tra l'intera mappa x-y di raccolta di carica (c) e due istantanee IR prese rispettivamente a 200 μm e 1600 μm dall'anodo; ossia la prima (a) vicina all'anodo e la seconda (b) vicina al catodo. Ricordiamo inoltre che la regione di materiale mostrata in figura 4.8, per motivi di chiarezza, è solamente 1 x 1 mm². Le dimensioni delle inclusioni cerchiare in figura sono dell'ordine di 30 μm . Dall'analisi emerge un dato molto importante. Le inclusioni che si trovano in prossimità dell'anodo, figura 4.8 (a), non sembrano affatto influire sulla raccolta di carica del detector. Al contrario le inclusioni vicine al catodo risultano perfettamente correlate con la perdita di raccolta di carica manifestata in figura 4.8 (c). Ricordiamo che le zone scure nella mappa x-y di raccolta di carica corrispondono a zone "buie", cioè a scarsa corrente di raccolta. Viceversa le zone chiare rappresentano alti conteggi. Un simile comportamento è ben descritto dal modello fenomenologico riportato nel paragrafo 2.5.1 nel quale si assume che la regione in cui avviene la produzione di coppie elettrone-lacuna sia quella prossima al catodo, situazione sperimentalmente verificata considerando le lunghezze di penetrazione del fascio incidente nel semiconduttore. Per il materiale utilizzato, ad un energia di 24

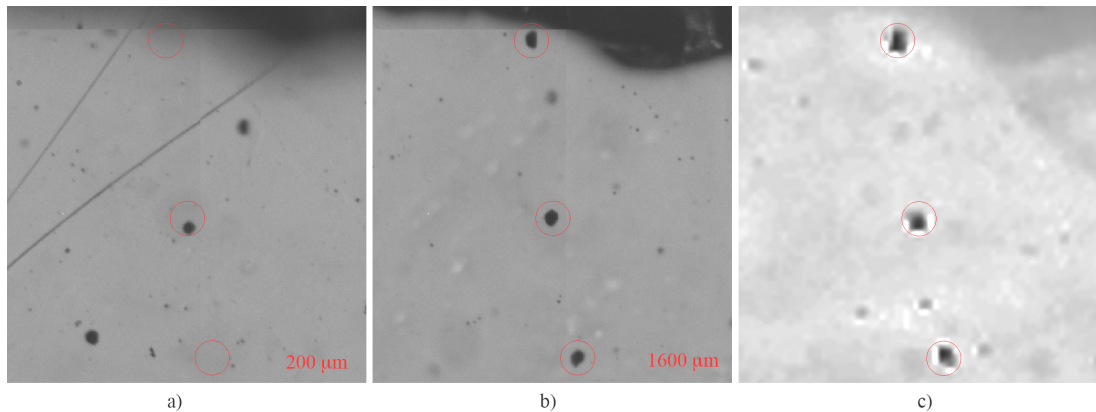


Figura 4.8: Immagini IR presa a 200 μm dall'anodo (a) e a 400 μm dal catodo (b). Efficienza di carica raccolta dal detector nella medesima area (c)

4.3 Correlazione tra posizione delle inclusioni e risposta del detector

KeV dei fotoni incidenti, si stima infatti una profondità di penetrazione di poche centinaia di μm . Dall'analisi effettuata è possibile affermare che la correlazione tra le inclusioni e la perdita di corrente di raccolta è completamente verificata per tutte le inclusioni di Te dal diametro superiore a 8-10 μm spazialmente collocate nella regione prossima al catodo. Per quanto riguarda le piccole inclusioni, benché siano nettamente distinguibili mediante microscopia IR fino a 1 μm , non sono facilmente osservabili nella mappa di raccolta di carica a causa della limitata collimazione del fascio-X rispetto alla dimensioni di tali inclusioni minori.

Capitolo 5

Considerazioni finali e sviluppi successivi

Nel corso di questo lavoro di tesi è stato progettato e realizzato uno strumento in grado di rilevare le inclusioni, un particolare tipo di difetto, in materiali semiconduttori CdTe e CZT. Questi cristalli risultano trasparenti per radiazione nel vicino infrarosso, mentre le inclusioni di Cd o Te risultano opache. In questo modo si viene a creare dunque un contrasto tra semiconduttore e difetti. Sfruttando la limitata profondità di campo dei tradizionali microscopi ottici è stato realizzato un sistema in grado di ricostruire la disposizione tridimensionale delle inclusioni. Dopo aver calcolato la risposta spettrale totale del sistema, a partire dalle misure effettuate sulle risposte spettrali dei singoli elementi ottici, si è deciso di dotare il microscopio di una telecamera basata su silicio per poter acquisire le immagini. Il microscopio è stato inoltre munito di un sistema di posizionamento verticale automatizzato realizzato appositamente mediante opportune ruote dentate e cinghie di trasmissione che fungono da riduttori. Il dispositivo di posizionamento è azionato da uno step-motor il quale è stato interfacciato ad un calcolatore tramite un'apposita scheda multifunzione programmabile in linguaggio C. La necessità della motorizzazione del microscopio deriva dalla richiesta di controllare con precisione la posizione del piano a fuoco sul materiale in analisi. Solamente in questo modo è stato possibile applicare

gli algoritmi di elaborazioni delle immagini sviluppati interamente nel corso di questo lavoro di tesi, i cui dettagli non saranno resi noti sino al completamento dell'iter di brevettazione attualmente pendente su tali metodologie. Si è dunque in grado di stabilire la concentrazione delle inclusioni nella matrice cristallina in funzione del loro diametro. Il sistema progettato è attualmente installato sul microscopio ottico Nikon microphot-fxa presente all'Istituto IMEM del CNR di Parma.

Nella fase finale del lavoro il sistema proposto è stato utilizzato per caratterizzare alcuni campioni specifici. Il primo campione misurato è un detector basato su CZT cresciuto all'istituto IMEM mediante la tecnica low pressure Bridgman. Il secondo campione è invece un detector commerciale basato di CdTe proveniente dall'azienda francese EURORAD cresciuto con il metodo THM. É possibile affermare che lo strumento è in grado di determinare correttamente la posizione delle inclusioni in una matrice di CZT o CdTe entro le incertezze stimabili a partire dalla risoluzione assiale del microscopio e dalle caratteristiche del sistema di acquisizione delle immagini. In condizioni ottimali il sistema è in grado di discriminare un'inclusione del diametro di $1\ \mu\text{m}$ entro un'incertezza sulla posizione verticale dell'ordine di pochi μm .

L'ultima analisi effettuata riguarda uno studio condotto in collaborazione con il Brookhaven National Laboratory sulla correlazione tra la posizione tridimensionale delle inclusioni di tellurio e la risposta ai raggi-X dei dispositivi. Essa è risultata di notevole importanza nell'ottica della costruzione finale di un detector basato su questi semiconduttori. Studiando diversi set di campioni di CZT cresciuti all'istituto IMEM si è dimostrato che, indipendentemente dalla loro dimensione, la presenza di inclusioni in prossimità del catodo risultino assolutamente deleterie per le prestazioni del dispositivo. Al contrario si è scoperto che le inclusioni eventualmente presenti a ridosso dell'anodo, anche se di medio-grandi dimensioni, non sono risultate influenti sulla risposta del detector. Lo strumento realizzato risulta altamente adatto per questo tipo di analisi, in cui la posizione assiale delle inclusioni risulta determinante.

Le applicazioni dello strumento sono molteplici, prima fra tutte la quantifica-

zione della percentuale di tellurio in eccesso nel materiale dovuta alle inclusioni, parametro essenziale nella valutazione della qualità del materiale cresciuto. Attraverso la metodologia proposta sarà possibile compiere studi sistematici sulla correlazione tra la crescita del cristallo e la presenza di inclusioni nello stesso, ad esempio monitorando la concentrazione e la distribuzione di questi difetti in funzione della posizione lungo l'asse di crescita. Attraverso le mappe 3D delle posizioni delle inclusioni, corredate dalle relative dimensioni, sarà possibile inoltre intraprendere uno studio approfondito dei meccanismi di formazione delle inclusioni stesse. Un altro interessante campo di applicazione dello strumento potrebbe riguardare inoltre lo studio comparato dei materiali qualora sottoposti a trattamenti termici atti alla rimozione delle inclusioni, argomento di grande attualità ed interesse. Sarà infatti possibile mappare il campione prima e dopo il trattamento per valutarne l'efficacia e dunque per ottimizzare processi di annealing termico recentemente proposti. Attraverso alcune modifiche allo stage del microscopio sarà addirittura possibile tentare un monitoraggio in tempo reale della migrazione delle inclusioni di tellurio quando sottoposte ad un gradiente termico. É tuttavia doveroso notare che il volume di materiale investigato in ogni singola procedura di misurazione è relativamente piccolo se paragonato al volume di materiale usualmente impiegato nella costruzione di dispositivi spettroscopici per raggi-X e γ . Allo scopo di migliorare le prestazioni dello strumento sarebbe dunque utile implementare nella strumentazione un ulteriore meccanismo per automatizzare lo spostamento dello stage lungo il piano x-y. In questo modo sarebbe possibile eseguire una caratterizzazione completa di tutto il cristallo cresciuto.

Bibliografia

- [1] G.F. Knoll. *Radiation Detection and Measurement, 3rd Edition*. Wiley and Sons Inc., 2000.
- [2] T.E. Schlesinger et al. Cadmium zinc telluride and its use as a nuclear radiation detector material. *Material Science and Engineering*, 32:103–189, 2001.
- [3] M. Fiederle et al. Crystal growth and characterization of detector grade (cd,zn)te crystals. *IEEE Transactions on nuclear science*, 54:769–772, 2007.
- [4] F. Bissoli. Preparazione e studio di cdte per applicazioni elettro-ottiche. Tesi di Dott di Ricerca In STMI, 2002.
- [5] Robert Triboulet. Fundamentals of the cdte synthesis. *Journal of Alloys and Compounds*, 371:67–71, 2004.
- [6] C. Paorici. *Crescita cristallina, crescita da liquidi*. Enciclopedia del Novecento, Vol A-B Suppl III.
- [7] R.B.James T.E.Schlesinger. *Semiconductors for room temperature applications*. Academic Press, New York, 1995.
- [8] Csaba Szeles and Michael C. Driver. Growth and properties of semi-insulating cdznte for radiation detector applications. Technical report, eV Products a division of II-VI, Inc.
- [9] J.J.Kennedy et al. Groth and characterization of $\text{cd}_{1-x}\text{zn}_x\text{te}$ and $\text{hg}_{1-y}\text{zn}_y\text{te}$. *J. Crystal Growth*, 86:93–99, 1998.

- [10] S.Wen-Bin et al. Crystal growth and characterization of cdte from melt under controlled cd partial pressure. *Journal of Crystal Growth*, 86:127–131, 1988.
- [11] Cherng H.Y. Shin. Temperature-gradient-solution grown cdte crystal for g-ray detectors. *J. Crystal Growth*, 186:67–68, 1998.
- [12] W.E. Burcham. *Nuclear Physics: An Introduction*. Longmans, London, 1963.
- [13] A. Rose. *Concepts in Photoconductivity and Allied Problems*. Wiley, New York, 1963.
- [14] Robert Triboulet and Paul Siffert. *CDTE and Related Compounds: Physics, Defects, Hetero and Nano-Structures , Cristal Growth, Surfaces and Applications*. Elsevier, 2009.
- [15] P. Rudolph et al. Defects in cdte bridgman monocrystals caused by non-stoichiometric growth conditions. *Journal of Crystal Growth*, 128:582–587, 1993.
- [16] P. Rudolph et al. Distribution and genesis of inclusions in cdte and (cd,zn)te single crystals grown by the bridgman method and by the travelling heater method. *Journal of Crystal Growth*, 147:297–304, 1995.
- [17] C.M. Stahle et al. Cdznte and cdte detector arrays for hard x-ray and gamma-ray astronomy. *Nuclear Instruments and Method in Physics Research A*, 436:138–145, 1999.
- [18] M. Amman et al. Electron trapping nonuniformity in high-pressure-bridgman-grown cdznte. *J. Appl. Phys.*, 92:3198–3206, 2002.
- [19] A.E. Bolotnikov et al. Cumulative effects of te precipitates in cdznte radiation detectors. *Nuclear Instruments and Method in Physics Research A*, 571:687–698, 2007.

- [20] A.E. Bolotnikov et al. Performance-limiting defects in cdznte detectors. *IEEE Transactions on nuclear science*, 54:821–827, 2007.
- [21] F. Bissoli et al. Revealing of defects in cdte crystals by dsl etching. *Cryst. Res. Technol.*, 40:1060–1063, 2005.
- [22] J. Shen et al. Etch pits originating from precipitates in cdte and $\text{cd}_{1-x}\text{zn}_x\text{te}$ grown by the vertical bridgman-stockbarger method. *Journal of Crystal Growth*, 132:351–356, 1993.
- [23] C. C. R. Watson et al. Qualification of a new defect revealing etch for cdte using cathodoluminescence microscopy. *Materials Science and Engineering*, BI6:113–117, 1993.
- [24] C.C.R. Watson and K. Durose. Cathodoluminescence microscopy of bulk cdte crystals. *Journal of Crystal Growth*, 126:325–329, 1993.
- [25] S. Sen et al. Infrared absorption behavior in cdznte substrates. *Journal of electronic material*, 30:611–618, 2001.
- [26] P. Franzosi and S. Bernardi. X-ray topography of cdte, cdznte and cdtese. pages 526–530, 1994.
- [27] A. Zappettini et al. Stoichiometric deviations and partial-pressure measurements in solid-vapour cadmium telluride system. *Materials Chemistry and Physics*, 66:138–142, 2000.
- [28] R. J. Pieper and A. Korpel. Image processing for extended depth of field. *Appl. Opt.*, 22:1449–1453, 1983.
- [29] A.E. Bolotnikov et al. Effect of te inclusions on the performance of cdznte radiation detectors. *IEEE Transactions on nuclear science*, 55:2757–2764, 2008.
- [30] Treado et al. Near infrared chemical imaging microscope. 20020113210, <http://www.freepatentsonline.com/y2002/0113210.html>.

- [31] Treado et al. Near infrared chemical imaging microscope. 20060033026, <http://www.freepatentsonline.com/y2006/0033026.html>.
- [32] Lapotko et al. Method and device for photothermal examination of microinhomogeneities. 20040085540, <http://www.freepatentsonline.com/y2004/0085540.html>.
- [33] Callahan et al. Visual-servoing optical microscopy. 20090285469, <http://www.freepatentsonline.com/y2009/0285469.html>.
- [34] N. Zambelli et al. Three-dimensional mapping of tellurium inclusions in cdznte crystals by means of improved optical microscopy. *Journal of Crystal Growth*, 2010.
- [35] Inc. Micron Technology. Mt9m001 : 1/2-inch megapixel digital image sensor features. Technical report, Micron Technology, Inc., 2006.
- [36] A. Adachi and T. Kimura. Refractive-index dispersion in $\text{zn}_{1-x}\text{cd}_x\text{te}$ ternary. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32:3866–3867, 1993.
- [37] G. P. Sini. *Problemi tecnici della microscopia ottica*. 2005.
- [38] A. Zappettini et al. Boron oxide fully encapsulated cdznte crystals grown by the vertical bridgman technique. *Journal of Crystal Growth*, 307:283–288, 2007.
- [39] A. Zappettini et al. Boron oxide encapsulated vertical bridgman grown cdznte crystals as x-ray detector material. *IEEE Trans. Nuc. Sci.*, 56:1743–1746, 2009.
- [40] G.A. Carini et al. High- resolution x-ray mapping of cdznte detectors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*, 579:120–124, 2007.